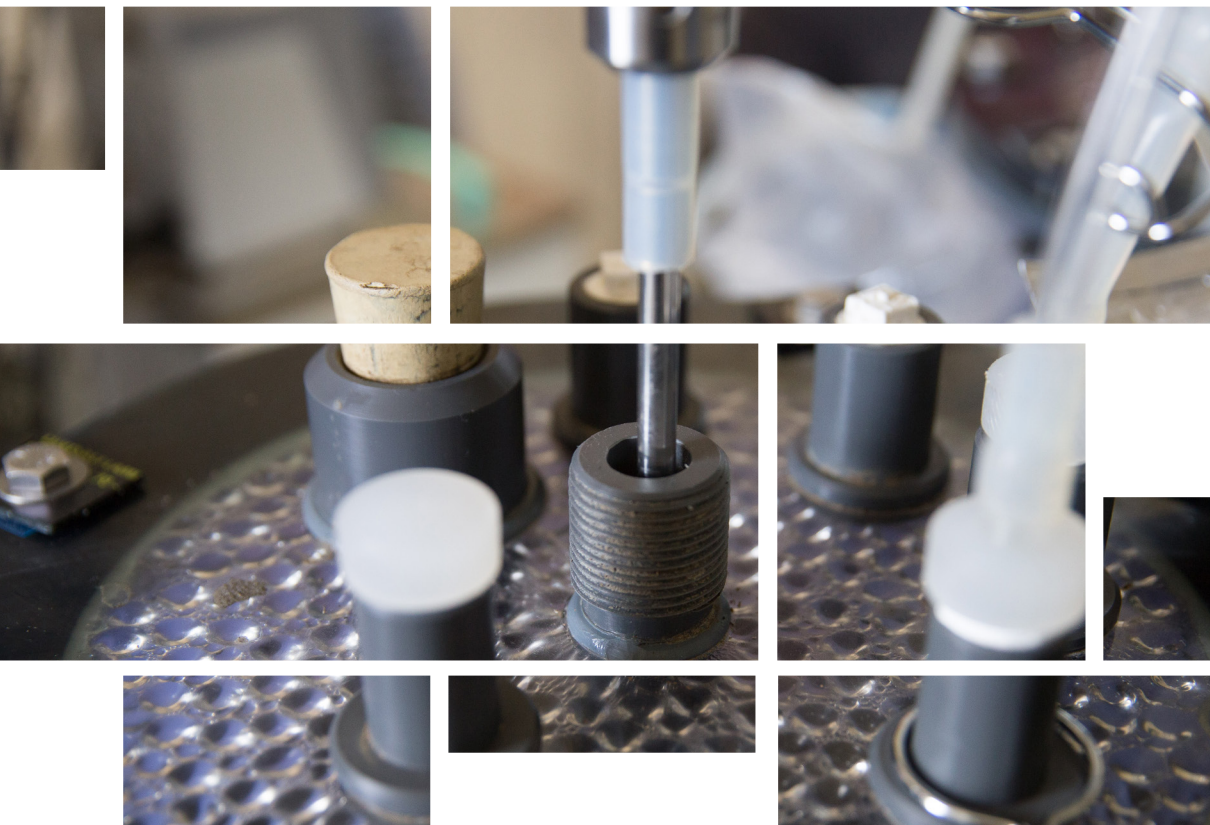


Estudo interlaboratorial em digestão anaeróbia

Relato de atividades e desempenho
dos laboratórios em 2016-2017



***Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Suínos e Aves
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento***

Itaipu Binacional

DOCUMENTOS 216

Estudo interlaboratorial em digestão anaeróbia

Relato de atividades e desempenho dos laboratórios em 2016-2017

*Ricardo Luís Radis Steinmetz
Evandro Carlos Barros
Ailton Kunz
Fabiane Goldschmidt Antes
André Cestonaro do Amaral
Daniela Cândido
Taís Carla Gaspareto
Deisi Cristina Tapparo
Santiago Pereira Neto
Vanessa Marchioro*

Autores

***Embrapa Suínos e Aves
Concórdia, SC
2020***

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Suínos e Aves

Rodovia BR 153 - KM 110
Caixa Postal 321
89.715-899, Concórdia, SC
Fone: (49) 3441 0400
Fax: (49) 3441 0497
www.embrapa.br
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

Comitê Local de Publicações
da Embrapa Suínos e Aves

Presidente
Marcelo Miele

Secretária-Executiva
Tânia Maria Biavatti Celant

Membros
Airton Kunz
Clarissa Silveira Luiz Vaz
Gerson Neudi Scheuermann
Jane de Oliveira Peixoto
Monalisa Leal Pereira

Supervisão editorial
Tânia Maria Biavatti Celant

Revisão técnica
Martha Mayumi Higarashi
Rodrigo da Silveira Nicoloso

Revisão de texto
Lucas Scherer Cardoso

Normalização bibliográfica
Claudia Antunes Arrieche

Projeto gráfico da coleção
Carlos Eduardo Felice Barbeiro

Editoração eletrônica
Vivian Fracasso

Foto da capa
Lucas Scherer Cardoso

1ª edição
Versão eletrônica (2020)

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Embrapa Suínos e Aves

Estudo interlaboratorial em digestão anaeróbia: relato de atividades e desempenho
dos laboratórios em 2016-2017/ Ricardo Luis Radis Steinmetz ... [et al.]. - Concórdia:
Embrapa Suínos e Aves, 2020.
64 p.; 21 cm. (Documentos / Embrapa Suínos e Aves, ISSN 01016245; 216).

1. Análise laboratorial. 2. Digestão anaeróbica. 3. Biogás. 4. Tecnologia. 5. laboratório.
6. Boas Práticas. I. Título. II. Série. III. Steinmetz, Ricardo Luis Radis. IV. Barros, Evandro
Carlos. V. Kunz, Airton. VI. Antes, Fabiane Goldschmidt. VII. Amaral, André Cestonaro do.
VIII. Cândido, Daniela. IX. Gaspareto, Tais Carla. X. Tapparo, Deisi Cristina. XI. Pereira
Neto, Santiago. XII. Marchioro, Vanessa.

CDD. 547.3

Autores

Airton Kunz

Químico industrial, doutor em Química, pesquisador da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC

André Cestonaro do Amaral

Químico, doutor em Engenharia Agrícola no programa de pós-graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR

Daniela Cândido

Engenheira química, mestranda em Ciência e Tecnologia Ambiental na Universidade Federal da Fronteira Sul, Chapecó, SC

Deisi Cristina Tapparo

Engenheira sanitária e ambiental, mestre em Engenharia Agrícola, doutoranda do programa de pós-graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR

Evandro Carlos Barros

Engenheiro agrônomo, mestre em Fisiologia Vegetal, analista da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC

Fabiane Goldschmidt Antes

Química industrial, doutora em Química, analista da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC

Ricardo Luís Radis Steinmetz

Químico industrial, doutor em Engenharia Química, analista da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC

Santiago Pereira Neto

Engenheiro ambiental, mestrando do programa de pós-graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR

Taís Carla Gaspareto

Engenheira sanitária e ambiental, mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Federal da Fronteira Sul, Erechim, RS

Vanessa Marchioro

Engenheira Bioenergética, mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental na Universidade Federal da Fronteira Sul, Chapecó, SC

Apresentação

A Embrapa Suínos e Aves, como uma das ações do projeto Biogásfert, iniciou em 2013 ensaios interlaboratoriais com vistas a identificar e solidificar uma rede colaborativa brasileira de ensaios em laboratório para digestão anaeróbia.

O principal objetivo desta rede tem sido uniformizar as metodologias envolvendo os estudos em digestão anaeróbia, assim, gerando robustez e confiabilidade aos processos em nível de laboratório.

Isso contribui para o aumento da segurança e confiabilidade dos dados fornecidos pelos laboratórios, possibilitando reflexo na qualidade dos projetos de PD&I.

O maior rigor analítico nos resultados de potenciais metanogênicos subsidia que os laboratórios amplifiquem a segurança técnica aos projetos para novas plantas de biogás e/ou o refinamento operacional em unidades já existentes.

O que é apresentado neste documento é o resultado da terceira edição deste estudo interlaboratorial com 17 laboratórios inscritos.

Desejamos uma boa leitura a todos!

Airton Kunz

Chefe Adjunto de Pesquisa e Desenvolvimento da Embrapa Suínos e Aves

Sumário

Introdução.....	9
Objetivos.....	9
Metodologia.....	10
Cadastramento e forma de participação	10
Cronograma, tipos de amostras e parâmetros ensaiados	12
Teste de homogeneidade e estabilidade.....	13
Avaliação de desempenho dos laboratórios	14
Resultados.....	15
Homogeneidade e estabilidade.....	15
Resultados para amostra sintética A.....	17
Resultados amostra sintética B.....	28
Resultados amostra natural A.....	40
Resultados amostra natural B	50

Comentários e considerações finais	61
Parâmetros ST, SV e relação SV/ST.....	61
Parâmetros PBB e PBM	62
Considerações finais	63
Referências	63

Introdução

O Estudo Interlaboratorial em Digestão Anaeróbia surgiu com o intuito de conhecer a capacidade analítica dos laboratórios brasileiros que realizam bioensaios cinéticos de digestão anaeróbia e que possam vir a contribuir para produzir dados técnicos sobre a produção específica de biogás e/ou biometano no cenário nacional.

As informações apresentadas neste relatório são resultados de atividades da 3ª edição do estudo interlaboratorial, realizada entre 2016 e 2017, resultante do Plano de Ação 4 do Projeto Rede BiogásFert – “Tecnologias para produção e uso de biogás e fertilizantes a partir do tratamento de dejetos animais no âmbito do Plano ABC” (www.embrapa.br/suinos-e-aves/biogasfert). A Rede BiogásFert é fruto de parceria entre a Itaipu Binacional, a Embrapa e outras nove instituições para oferecer à sociedade soluções tecnológicas para a produção e uso integrados de biogás e biofertilizantes orgânicos e organominerais a partir de resíduos agropecuários. Estas ações visam atender ao Plano Setorial de Mitigação e de Adaptação às Mudanças Climáticas para a Consolidação de uma Economia de Baixa Emissão de Carbono na Agricultura (Plano ABC - www.agricultura.gov.br/desenvolvimento-sustentavel/plano-abc) do Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa).

Na edição anterior (2015) do Interlaboratorial, ocorreu a integração dos laboratórios da Rede de Avaliação de Substratos (RAS), do projeto Probiogás (www.cidades.gov.br/saneamento-cidades/probiogas), numa colaboração com Ministério das Cidades e o governo alemão, por meio da Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH. Nesta 3ª edição, houve continuidade da contribuição dos laboratórios integrantes da RAS.

Objetivos

O Ensaio Interlaboratorial em Digestão Anaeróbia tem o propósito de:

- Conhecer o estado atual de desempenho (eficácia e eficiência) dos laboratórios que desenvolvam atividades de pesquisa e/ou análises na área de digestão anaeróbia e afins;

- Harmonizar procedimentos analíticos e estudos cinéticos anaeróbios;
- Monitorar continuamente o desempenho dos laboratórios;
- Propiciar subsídios aos laboratórios para a identificação e solução de problemas analíticos;
- Permitir a integração e troca de informações entre os laboratórios participantes;
- Agregar valor ao controle da qualidade dos laboratórios.

Metodologia

Cadastramento e forma de participação

A inscrição dos laboratórios foi realizada por meio do preenchimento de formulário eletrônico. A participação dos laboratórios foi voluntária, sem custos de inscrição. A coleta, o preparo, embalagem, ensaios de homogeneidade e estabilidade, além da distribuição de amostras, foram custeados pelo Projeto Rede BiogásFert. Na Tabela 1, são identificados os laboratórios inscritos, em ordem alfabética.

Ao total, na edição 2016/2017, inscreveram-se 17 laboratórios, que foram identificados de forma aleatória com códigos de 01 a 17 para fins de confidencialidade. As letras “A” e “B” identificam a diferença de metodologias praticadas pelo mesmo laboratório, ou seja, quando o laboratório utilizou dois métodos distintos para analisar as amostras. Todas as tratativas de envio de amostras e resultados foram identificadas com base no código de cada laboratório, sendo que somente o próprio laboratório foi informado de seu código. Após a inscrição e sorteio dos códigos, um dos laboratórios comunicou impossibilidade da participação no estudo, totalizando 16 participantes.

Tabela 1. Relação dos laboratórios inscritos, em ordem alfabética.

Instituição/Empresa	Departamento/Laboratório	Cidade/Estado
Biotech Ltd	Laboratório	Toledo/PR
Centro Internacional de Energias Renováveis CIBiogs - ER	Laboratório de Biogás	Foz do Iguaçu/PR
Embrapa Gado de Leite	Laboratório de Microbiologia do Rúmen	Juiz de Fora/MG
Embrapa Suínos e Aves	Laboratório de Estudos em Biogás	Concórdia/SC
Centro Universitário Univates	Laboratório de Biorreatores	Lajeado/RS
Fundação Universidade Regional de Blumenau - FURB	Pós-Graduação em Engenharia Ambiental	Blumenau/SC
GEO Energética	Centro de Pesquisas	Londrina/PR
Instituto de Energia e Ambiente/Universidade de São Paulo - USP	Laboratório de Desenvolvimento de Biocombustíveis	São Paulo/SP
Instituto Federal de Goiás - IFG	Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Sustentáveis	Goiânia/GO
Methanum Resíduo e Energia*	Diretoria de Operações	Nova Lima/MG
Universidade de Pernambuco - UPE	Laboratório de Combustíveis e Energia - Policom	Recife/PE
Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental	Belo Horizonte/MG
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE	Grupo de Resíduos Sólidos - GRS	Recife/PE
Universidade Federal de Viçosa - UFV	Departamento de Engenharia Agrícola/Laboratório de Digestão Anaeróbia	Viçosa/MG
Universidade Federal do ABC - UFABC	Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas - CEECS	Santo André/SP
Universidade Federal do Paraná - UFPR	Labeam - Laboratório de Engenharia Ambiental Prof. Francisco Borsari Netto	Curitiba/PR
Universidade Tecnológica Federal do Paraná UTFPR - Medianeira	Departamento de Ciências Biológicas e Ambientais	Medianeira/PR

*Efetuou inscrição para participação no estudo, porém, comunicou impedimento de participação.

Cronograma, tipos de amostras e parâmetros ensaiados

O Interlaboratorial foi realizado em rodada única durante os anos de 2016 e 2017 conforme cronograma descrito na Tabela 2.

Tabela 2. Cronograma das rodadas realizadas.

Atividade	Período	Amostras	Parâmetros analisados
Rodada única	Setembro de 2016 a fevereiro de 2017	Sintética A Celulose microcristalina	Sólidos totais; Sólidos voláteis; Potencial bioquímico de biogás (PEB) e/ou Potencial bioquímico de metano (PEM)
		Sintética B Gelatina	
		Natural A Cama de aviário	
		Natural B Ração	

Foram distribuídas aos laboratórios quatro tipos de amostras contendo 100 g de respectivas subamostras. As amostras foram denominadas como “sintética A” (celulose microcristalina de elevada pureza, Type 20, Sigma-Aldrich, 20 µm), “sintética B” (gelatina de alta pureza, > 98%, Dinâmica), “natural A” (cama de aviário, em serragem, após 12 lotes de produção de frangos de corte, seca a 60 °C até massa constante e moída até diâmetro de partícula < 1 mm) e amostra “natural B” (ração, com base em milho e farelo de soja, moída até diâmetro de partícula < 2 mm).

As subamostras foram preparadas no Laboratório de Estudos em Biogás (LEB) da Embrapa Suínos e Aves (Concórdia, SC), condicionadas sob vácuo em embalagens tipo “ziploc” (alumínio-polietileno) e encaminhadas aos laboratórios participantes por serviço postal (Sedex Correios). O tempo entre o preparo no LEB e o recebimento das amostras pelos laboratórios variou entre 4 a 10 dias. Cada laboratório pôde fazer uso das metodologias de análise de sua escolha, conforme rotinas analíticas já praticadas em cada local.

Os parâmetros ensaiados foram:

- **Sólidos Totais (ST):** secagem a 105 °C até massa constante $[g_{ST}/g_{amostra}]$.
- **Sólidos Voláteis (SV):** diferença entre sólidos totais e sólidos fixos (SF) após calcinação a 550 °C até massa constante $[g_{SV}/g_{amostra}]$.
- **Potencial Bioquímico de Biogás (PBB) e/ou Potencial Bioquímico de Metano (PBM):** resultado do ensaio cinético da digestão anaeróbia da amostra em teste batelada, sob condições mesofílicas, baseado no volume acumulado e normalizado (corrigido a 0 °C e 1 atm) de gás (biogás e/ou metano) em relação à massa de sólidos voláteis da amostra adicionada no teste $[mL_N/g_{SVadicionado}]$. Para isso a comissão organizadora recomendou o uso do procedimento “VDI 4630 - Fermentation of organic materials - Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests” (Verein Deutscher Ingenieure, 2016), ou adaptações dos procedimentos ISO 11734 (International Organization for Standardization, 1995) ou ASTM E2170-01 (ASTM International, 2008) para permitir equivalência de métodos. Cada laboratório efetuou uso das metodologias de análise de sua escolha, conforme rotinas analíticas já praticadas em cada local.

Após os ensaios, os laboratórios informaram os resultados em três vias (triplicata) por meio de formulário eletrônico, respeitando as unidades de medida estabelecidas. Foi permitido que cada laboratório pudesse participar de forma parcial, informando os resultados de um ou mais parâmetro ensaiado, caso não lograsse realizar todos os ensaios para todas as amostras.

Teste de homogeneidade e estabilidade

Durante cada rodada, foram executados ensaios de homogeneidade e estabilidade usando como referência os parâmetros ST, SV e PBB. Para os testes de homogeneidade, foram separadas três amostras aleatórias, as quais foram analisadas em triplicata para os parâmetros citados. Para avaliação da homogeneidade, foi utilizado teste estatístico ANOVA (fator único) com significância de 0,05.

Para avaliação da estabilidade, foi utilizado procedimento recomendado na ISO 13528 - Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison (International Organization for Standardization, 2015). Para os testes de estabilidade, foram reservados três grupos de amostras, das quais foram realizados ensaios em triplicata em intervalos de tempo após 0, 30 e 90 dias de armazenamento para ST e SV, e 0 e 62 dias para PBB. As amostras foram armazenadas em condições ambiente (20 ± 2 °C, ao abrigo da luz). Após o intervalo de tempo pré-determinado, foi avaliada a estabilidade em cada parâmetro por intermédio da verificação da hipótese abaixo:

$$|x - y| < 0,3\sigma$$

Onde: x é a média aritmética do teste de homogeneidade, y é a média obtida após cada período e σ é o desvio-padrão robusto geral obtido no interlaboratorial. Se no período avaliado a hipótese descrita na equação fosse verdadeira, considerou-se que a amostra se manteve estável.

Avaliação de desempenho dos laboratórios

A análise estatística se baseou na estatística robusta e foi utilizado o critério escore Z para avaliar o desempenho dos laboratórios, conforme a seguinte equação:

$$Z = \frac{(x_i - x^*)}{s^{**}}$$

Onde: x_i é a média aritmética dos resultados obtidos pelo laboratório, x^* é a média robusta dos resultados de todos os laboratórios, s^{**} é o desvio-padrão robusto. Para definição dos valores robustos, foram também descartados resultados em que os laboratórios reportaram algum tipo de problema durante o ensaio (ex.: vazamento de gás, problemas com desempenho do inóculo, variação excessiva de pH, etc.). A aceitação para inclusão de valores na média robusta e desvio-padrão robusto foi efetuada com base nos resultados pertencentes ao intervalo $x \pm 3s$. Os valores superiores e inferiores a este intervalo foram excluídos da média robusta e desvio-padrão robusto.

A interpretação do escore Z foi definida como:

se $|Z| \leq 2 \rightarrow$ desempenho satisfatório;

se $2 > |Z| \leq 3 \rightarrow$ desempenho suspeito ou questionável;

se $|Z| > 3 \rightarrow$ desempenho insatisfatório.

Além da avaliação por intermédio do escore Z (que baliza a o resultado de cada laboratório frente ao desempenho dos demais participantes), também foram utilizados o valores de referência para a amostra de celulose: $PBB_{\text{máx}}$ de $750 \text{ mL}_N \text{ de biogás/g}_{SV}$ (Verein Deutscher Ingenieure, 2016), $PBM_{\text{teórico}}$ de $415 \text{ mL}_N \text{ CH}_4/\text{g}_{SV}$ (Buswell e Neave, 1930) e $PBM_{\text{máx}}$ de $350 \pm 29 \text{ mL}_N \text{ CH}_4/\text{g}_{SV}$ (Wang et al., 2014).

Resultados

Homogeneidade e estabilidade

A seguir, são apresentados resultados dos ensaios de homogeneidade (Tabela 3) e de estabilidade (Tabela 4) para as amostras sintética e natural nas duas rodadas. Todas as amostras foram consideradas homogêneas e estáveis para todos os parâmetros avaliados.

Tabela 3. Valores de F e valor-P para ANOVA (fator único; $p = 0,05$) do ensaio de homogeneidade.

Amostra	Parâmetro	F	Valor-P	F crítico
Sintética A Celulose	ST	0,434784206	0,666293217	5,1432528
	SV	0,148992695	0,864666841	5,1432528
	PBB	2,538949595	0,158884498	5,1432528
Sintética A Gelatina	ST	0,047688943	0,953787982	5,1432528
	SV	0,100539515	0,905840955	5,1432528
	PBB	0,278652906	0,766085842	5,1432528
Natural A Cama aviário	ST	1,287091229	0,342669608	5,1432528
	SV	1,312899809	0,336554697	5,1432528
	PBB	1,26390626	0,348289851	5,1432528
Natural B Ração	ST	0,008335921	0,99171019	5,1432528
	SV	0,283965566	0,762373831	5,1432528
	PBB	0,985032741	0,426646397	5,1432528

Tabela 4. Resultados do ensaio de estabilidade.

Amostra	Parâmetro	0,3 σ	x - y		
			0	45	90
Sintética A Celulose	ST	0,006	0,000	0,002	0,001
	SV	0,011	0,000	0,003	-0,001
	PBB	21	0	12	14
Sintética A Gelatina	ST	0,011	0,000	0,001	0,003
	SV	0,017	0,000	0,005	0,010
	PBB	48	0	17	21
Natural A Cama aviário	ST	0,007	0,000	0,002	0,004
	SV	0,012	0,000	-0,011	-0,005
	PBB	21	0	20	15
Natural B Ração	ST	0,007	0,000	0,002	0,001
	SV	0,014	0,000	-0,008	0,012
	PBB	50	0	25	31

Resultados para amostra sintética A

Na Tabela 5, são apresentados os valores informados pelos laboratórios após ensaios de ST da amostra sintética A (celulose microcristalina). No mesmo quadro, são apresentados os valores de média individual, desvio-padrão individual e escore Z.

Tabela 5. Resultados de ST da amostra sintética A (celulose microcristalina).

Código do laboratório	ST ($\text{g}_{\text{ST}}/\text{g}_{\text{amostra}}$)					Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média	Desvio padrão	
01	0,96	0,96	0,96	0,96	0,00	0,00
02	0,96	0,96	0,96	0,96	0,00	0,00
03	Resultados não fornecidos (NF)					
04	0,90	0,93	0,91	0,91	0,02	-2,36
05	0,95	0,96	0,96	0,96	0,01	-0,17
06	0,96	0,96	0,96	0,96	0,00	0,00
07	0,99	0,99	0,99	0,99	0,00	1,52
08	0,99	0,99	0,99	0,99	0,00	1,52
09	0,95	0,95	0,95	0,95	0,00	-0,43
10	0,96	0,96	0,96	0,96	0,00	0,00
11	0,95	0,95	0,95	0,95	0,00	-0,51
12	0,96	0,97	0,97	0,97	0,01	0,34
13	Laboratório desistente					
14	0,95	0,95	0,95	0,95	0,00	-0,51
15	Resultados não fornecidos (NF)					
16	0,99	0,99	0,99	0,99	0,00	1,52
17	0,96	0,95	0,95	0,95	0,01	-0,34

Na Tabela 6, são apresentados os valores de média e desvio-padrão considerando todo o conjunto de dados. Também é apresentado o percentual de resultados satisfatórios para o parâmetro ST na amostra sintética A. A Figura 1 demonstra a representação gráfica dos valores de escore Z, em ordem crescente, para o parâmetro ST da amostra sintética A dos laboratórios participantes.

Tabela 6. Estatísticas obtidas para os resultados de ST da amostra sintética A.

Parâmetro calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta (x^{**})	0,96	$g_{ST}/g_{amostra}$
Desvio robusto (s^{**})	0,02	$g_{ST}/g_{amostra}$
Resultados satisfatórios ($ Z \leq 2$) ^a	92,86	%

^a com base no número de laboratórios que informaram resultados.

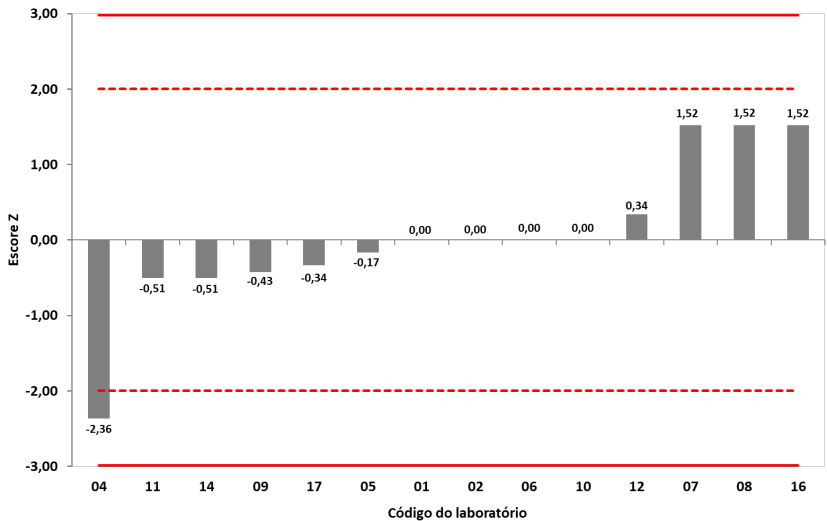


Figura 1. Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro ST de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra sintética A. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

Na Tabela 7, são apresentados os valores informados pelos laboratórios após ensaios de SV da amostra sintética A (celulose microcristalina). No mesmo quadro, são apresentados os valores de média individual, desvio-padrão individual e escore Z. quadro são apresentados os valores de média individual, desvio padrão individual e escore Z.

Tabela 7. Resultados de SV da amostra sintética A (celulose microcristalina).

Código do laboratório	SV ($\text{g}_{\text{SV}}/\text{g}_{\text{amostra}}$)					Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média	Desvio padrão	
01	0,96	0,96	0,96	0,96	0,00	0,00
02	0,95	0,96	0,96	0,96	0,01	-0,09
03	Resultados não informados (NI)					
04	0,10	0,08	0,10	0,09	0,01	-24,27
05	0,95	0,96	0,96	0,96	0,01	-0,09
06	0,86	0,87	0,86	0,86	0,01	-2,71
07	0,99	0,99	0,99	0,99	0,00	0,84
08	0,98	0,98	0,98	0,98	0,00	0,56
09	0,91	0,94	0,94	0,93	0,02	-0,82
10	0,96	0,96	0,96	0,96	0,00	0,00
11	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	1,12
12	0,96	0,97	0,97	0,97	0,01	0,19
13	Laboratório desistente					
14	0,91	0,91	0,91	0,91	0,00	-1,40
15	Resultados não informados (NI)					
16	0,99	0,99	0,99	0,99	0,00	0,84
17	0,95	0,95	0,95	0,95	0,00	-0,28

Na Tabela 8, são apresentados os valores de média e desvio-padrão de todo o conjunto de dados. Também é apresentado percentual de resultados satisfatórios para o parâmetro SV na amostra sintética A. A Figura 2 demonstra a representação gráfica dos valores de escore Z, em ordem crescente, para o parâmetro SV da amostra sintética A dos laboratórios participantes.

Tabela 8. Estatísticas obtidas para os resultados de SV da amostra sintética A.

Parâmetro calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta (x^{**})	0,96	$\text{g}_{\text{SV}}/\text{g}_{\text{amostra}}$
Desvio robusto (s^{**})	0,04	$\text{g}_{\text{SV}}/\text{g}_{\text{amostra}}$
Resultados satisfatórios ($ Z \leq 2$) ^a	85,71	%

^a com base no número de laboratórios que informaram resultados.

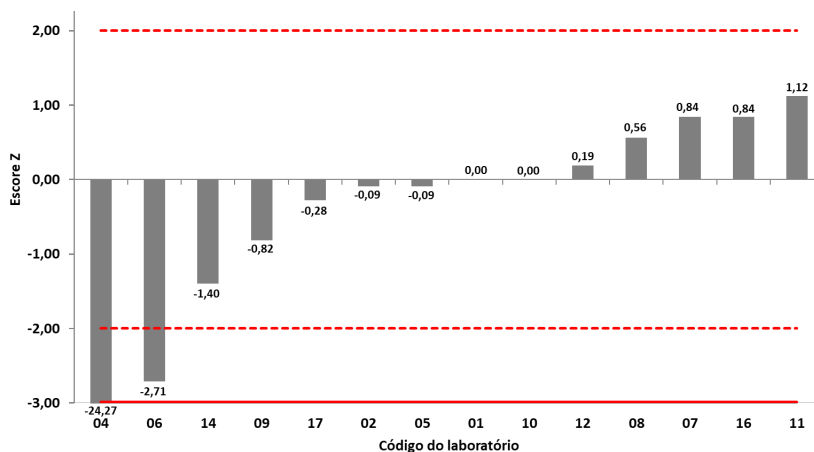


Figura 2. Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro SV de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra sintética A. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

Na Tabela 9, são apresentados os resultados da relação SV/ST entre as médias da amostra sintética A (celulose microcristalina) e escore Z de cada laboratório.

Tabela 9. Resultados da relação SV/ST entre as médias da amostra sintética A (celulose microcristalina).

Código do laboratório	SV/ST (% m/m)	Escore Z da média
	Média	
01	100,0	0,06
02	99,7	-0,06
03	Resultados não informados (NI)	
04	10,2	-30,08
05	100,0	0,06
06	89,9	-3,32
07	100,0	0,06
08	99,0	-0,28
09	97,8	-0,68
10	100,0	0,06
11	105,3	1,82
12	100,0	0,06
13	Laboratório desistente	
14	95,8	-1,35
15	Resultados não informados (NI)	
16	100,0	0,06
17	99,7	-0,06

Na Tabela 10, são apresentados os valores de média e desvio-padrão de todo o conjunto de dados e o percentual de resultados satisfatórios para a relação SV/ST da amostra sintética A. A Figura 3 demonstra a representação gráfica dos valores de escore Z, em ordem crescente, para relação SV/ST da amostra sintética A informada pelos laboratórios participantes.

Tabela 10. Estatísticas obtidas para os resultados de relação SV/ST da amostra sintética A.

Parâmetro calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta (x^{**})	99,8	% (m/m)
Desvio robusto (s^{**})	3,0	% (m/m)
Resultados satisfatórios ($ Z \leq 2$) ^a	85,71	%

^a com base no número de laboratórios que informaram resultados.

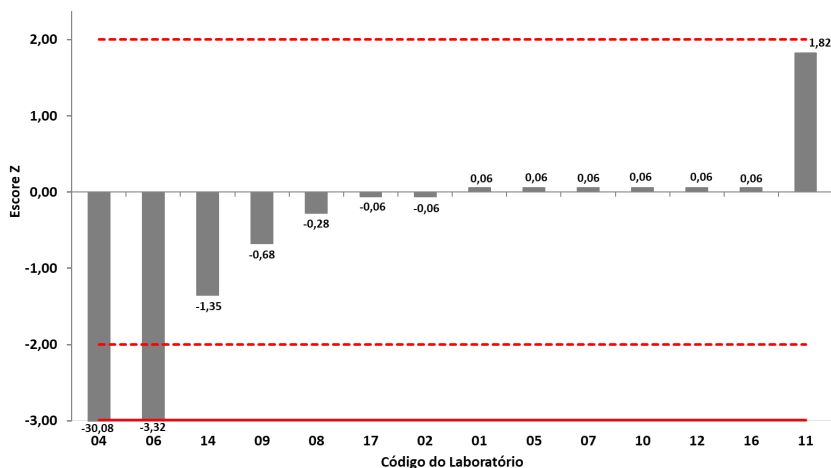


Figura 3. Representação gráfica dos valores de Z obtidos para a relação entre médias de SV/ST de cada um dos laboratórios participantes para a amostra sintética A. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

Na Tabela 11, são apresentados os resultados de PBB entre as médias da amostra sintética (celulose microcristalina) e escore Z de cada laboratório. Também são apresentadas as concentrações de metano obtidas pelos laboratórios.

Na Tabela 12, são apresentados os valores de média e desvio-padrão do conjunto de dados robustos, o índice de participação dos laboratórios e o percentual de resultados satisfatórios para PBB da amostra sintética A. A Figura 4 demonstra a representação gráfica dos valores de escore Z, em ordem crescente, para PBB da amostra sintética A informada pelos laboratórios participantes. Já a Figura 5 apresenta os valores médios de PBB e apresenta comparativo com valores de referência. A Figura 6 apresenta valores de escore Z para a concentração de metano.

Tabela 11. Resultados de PBB da amostra sintética (celulose microcristalina).

Código do laboratório	PBB (mL _N biogás/g _{sv})				Desvio padrão	Escore Z da média PBB	CH ₄ (% v/v)			Escore Z da média CH ₄	
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média			Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média	
01	557	556	490	534	38	-3,08	50	NI	NI	50	0,06
02	611	644	609	621	20	-1,84	49*	51*	49*	50	-0,04
03	Resultados não informados (NI)										
04	0	140	1397	512	769	-3,40	0*	0*	0*	0	-16,83
05A	612	829	761	734	111	-0,23	49*	49*	50*	49	-0,21
06	464	506	496	489	22	-3,73	Resultados não informados (NI)				
07	Resultados não informados (NI)										
08	Resultados não informados (NI)										
09	740	693	738	724	27	-0,38	Resultados não informados (NI)				
10	1090	1148	1187	1142	49	5,60	56	57	55	56	2,08
11	Resultados não informados (NI)										
12	Resultados não informados (NI)										
13	Laboratório desistente										
14	28	86	69	61	30	-9,85	48	0,9	NI	24	-8,57
15	Resultados não informados (NI)										
16	Resultados não informados (NI)										
17	696	752	725	724	28	-0,37	50	47	50	49	-0,28

*Resultado estimado com base nos valores de PBB e PBBM; NI: Resultado não informado.

Tabela 12. Estatísticas obtidas para os resultados de PBB da amostra sintética A.

Parâmetro calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta (x^{**})	711	NmL _{biogás} /g _{SV}
Desvio robusto (s^{**})	70	NmL _{biogás} /g _{SV}
Mediana da concentração de CH ₄	50	% (v/v)
Desvio padrão para concentração de CH ₄	3	% (v/v)
Resultados satisfatórios para PBB ($ Z \leq 2$) ^a	44,44	%
Resultados satisfatórios para CH ₄ ($ Z \leq 2$) ^a	57,14	%

^a com base no número de laboratórios que informaram resultados.

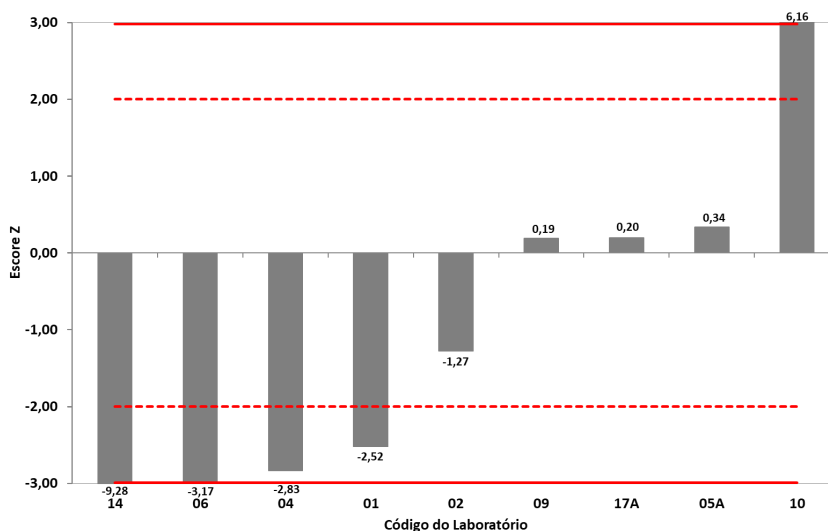


Figura 4. Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro PBB de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra sintética A. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

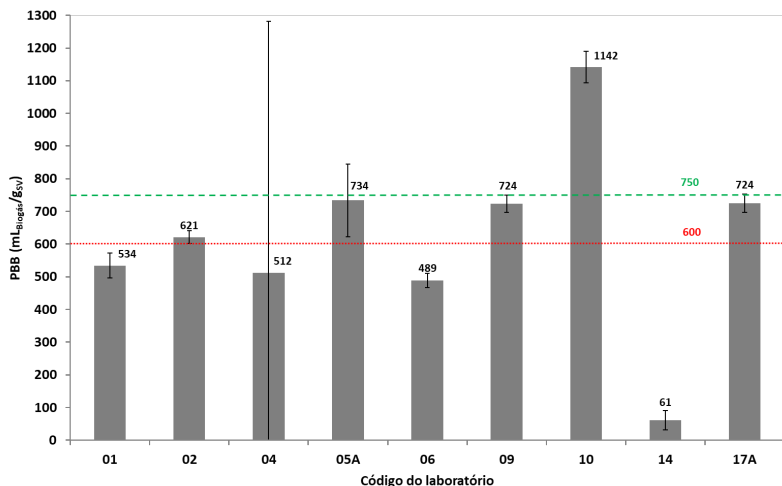


Figura 5. Valores de PBB obtidos pelos laboratórios para amostra sintética A. Linhas verticais representam desvio-padrão das três repetições informadas pelos laboratórios. Comparação com valor de referência 750 NmL_{biogás}/g_{SV} (tracejado verde) e limite inferior de 80% de recuperação (600 NmL_{biogás}/g_{SV} - pontilhado vermelho), conforme VDI 4630 (2016).

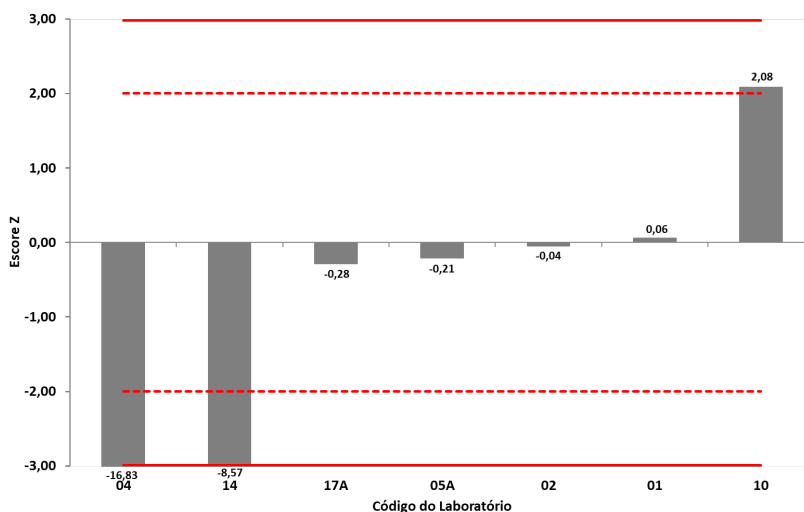


Figura 6. Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro CH₄ de cada um dos laboratórios participantes para a amostra sintética A. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

A Tabela 13 apresenta os resultados de PBM das médias e escore Z de cada laboratório obtidas para a amostra sintética A (celulose microcristalina).

Tabela 13. Resultados de PBM da amostra sintética A (celulose microcristalina).

Código do laboratório	PBM (NmL _{CH₄} /g _{SV})					Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média	Desvio padrão	
01	279*	278*	245*	267	19	-1,51
02	297	330	300	309	18	-0,75
03	Resultados não informados (NI)					
04	0	0	0	0	0	-6,39
05A	302	403	378	361	53	0,20
05B	344	348	347	346	2	-0,07
06	Resultados não informados (NI)					
07	329	335	361	342	17	-0,15
08	205	207	295	236	51	-2,09
09	Resultados não informados (NI)					
10	610	643	665	639	27	5,28
11	348	422	372	381	38	0,56
12	Resultados não informados (NI)					
13	Resultados não informados (NI)					
14	7	21	17	15	7	-6,12
15	Resultados não informados (NI)					
16	232	304	279	272	37	-1,43
17A	348	353	355	352	4	0,04
17B	405	356	298	353	54	0,05

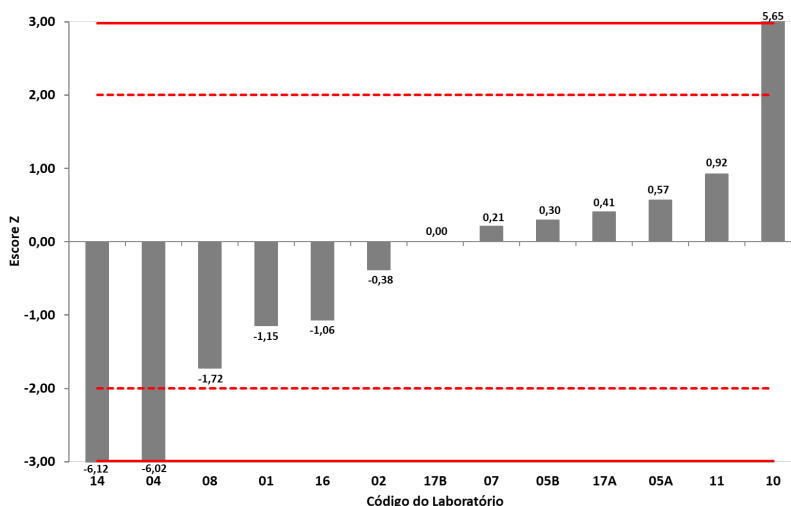
*Resultado estimado com base nos valores de PBB e concentração de CH₄.

Na Tabela 14, são apresentados os valores de média e desvio-padrão robustos do conjunto de dados informados pelos laboratórios, o índice de participação dos laboratórios e o percentual de resultados satisfatórios para PBM da amostra sintética. A Figura 7 demonstra a representação gráfica dos valores de escore Z, em ordem crescente, para PBM da amostra sintética informada pelos laboratórios participantes. A Figura 8 apresenta os valores médios de PBM e apresenta comparativo com valores de referência.

Tabela 14. Estatísticas obtidas para os resultados de PBM da amostra sintética (celulose).

Parâmetro calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta (x^{**})	333	NmL _{CH₄} /g _{SV}
Desvio robusto (s^{**})	55	NmL _{CH₄} /g _{SV}
Resultados satisfatórios ($ Z \leq 2$) ^a	69,23	%

^a com base no número de laboratórios que informaram resultados.

**Figura 7.** Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro PBM de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra sintética A. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

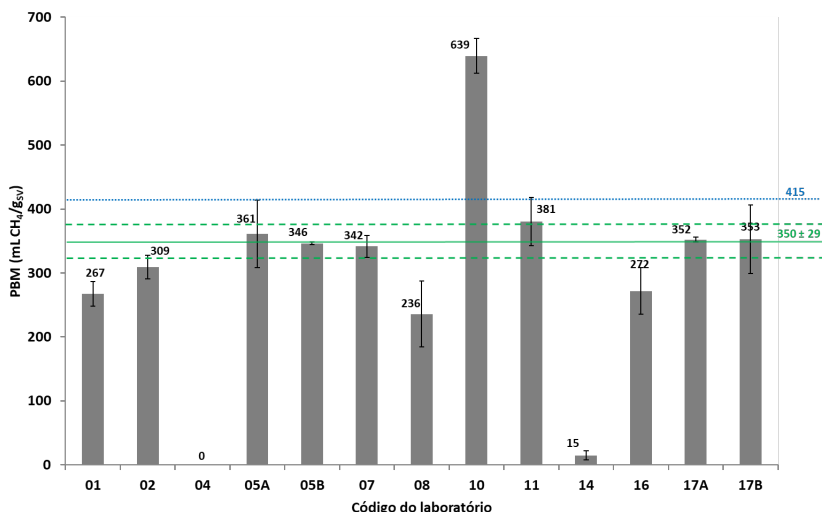


Figura 8. Valores de PBM reportados pelos laboratórios para amostra sintética A. Linhas verticais representam desvio-padrão das três repetições informadas pelos laboratórios. Comparação com valor de $PBM_{teórico} = 415 \text{ mL}_N \text{ CH}_4/\text{g}_{SV}$ (azul – Buswell e Neave, 1930) e faixa de referência de PBM de $350 \pm 29 \text{ mL}_N \text{ CH}_4/\text{g}_{SV}$ (verde - Wang et al., 2014).

Resultados amostra sintética B

Na Tabela 15, são apresentados os valores informados pelos laboratórios após ensaios de ST da amostra sintética B (gelatina). No mesmo quadro, são apresentados os valores de média individual, desvio-padrão individual e escore Z.

Tabela 15. Resultados de ST da amostra sintética B (gelatina).

Código do laboratório	ST ($\text{g}_{\text{ST}}/\text{g}_{\text{amostra}}$)					Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média	Desvio padrão	
01	0,90	0,90	0,89	0,90	0,01	-0,09
02	0,89	0,89	0,89	0,89	0,00	-0,27
03	Resultados não fornecidos (NF)					
04	0,91	0,95	0,95	0,94	0,02	0,99
05	0,89	0,89	0,89	0,89	0,00	-0,27
06	0,91	0,90	0,90	0,90	0,01	0,09
07	0,96	0,96	0,96	0,96	0,00	1,62
08	0,99	0,99	0,99	0,99	0,00	2,43
09	0,90	0,93	0,87	0,90	0,03	0,08
10	0,89	0,89	0,89	0,89	0,00	-0,27
11	0,89	0,89	0,89	0,89	0,00	-0,27
12	0,90	0,90	0,90	0,90	0,00	0,00
13	Laboratório desistente					
14	0,89	0,89	0,89	0,89	0,00	-0,27
15	Resultados não fornecidos (NF)					
16	0,99	0,99	0,99	0,99	0,00	2,43
17	0,89	0,89	0,90	0,89	0,01	-0,18

Na Tabela 16, são apresentados os valores de média e desvio-padrão considerando todo o conjunto de dados. Também é apresentado o percentual de resultados satisfatórios para o parâmetro ST na amostra sintética B. A Figura 9 demonstra a representação gráfica dos valores de escore Z, em ordem crescente, para o parâmetro ST da amostra sintética B dos laboratórios participantes.

Tabela 16. Estatísticas obtidas para os resultados de ST da amostra natural A (café)

Parâmetro calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta (x^{**})	0,90	$g_{ST}/g_{amostra}$
Desvio robusto (s^{**})	0,04	$g_{ST}/g_{amostra}$
Resultados satisfatórios ($ Z \leq 2$) ^a	85,71	%

^a com base no número de laboratórios que informaram resultados.

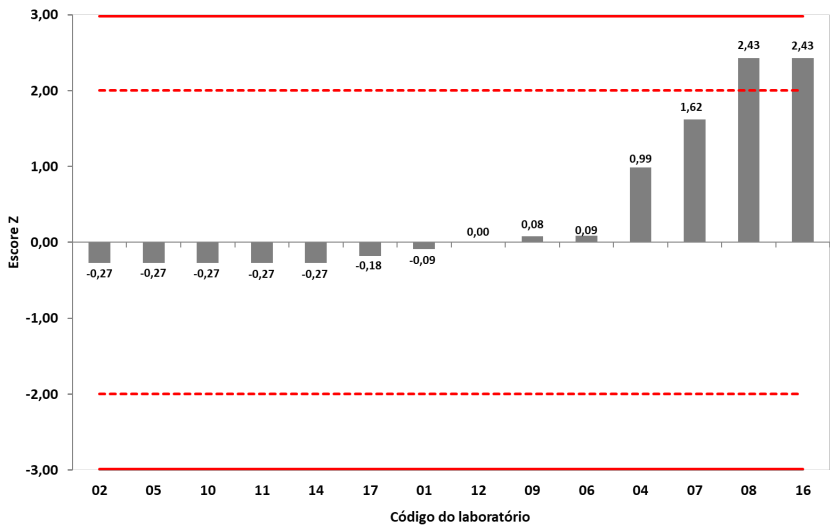


Figura 9. Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro ST de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra sintética B. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

Na Tabela 17, são apresentados os valores informados pelos laboratórios após ensaios de SV da amostra sintética B (gelatina). No mesmo quadro, são apresentados os valores de média individual, desvio-padrão individual e escore Z.

Tabela 17. Resultados de SV da amostra sintética B (gelatina).

Código do laboratório	SV ($\text{g}_{\text{SV}}/\text{g}_{\text{amostra}}$)					Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média	Desvio padrão	
01	0,89	0,89	0,88	0,89	0,01	-0,06
02	0,88	0,88	0,88	0,88	0,00	-0,18
03	Resultados não informados (NI)					
04	0,09	0,11	0,13	0,11	0,02	-14,04
05	0,88	0,88	0,89	0,88	0,01	-0,12
06	0,76	0,52	0,75	0,68	0,14	-3,84
07	0,95	0,95	0,95	0,95	0,00	1,08
08	0,91	0,92	0,92	0,92	0,01	0,48
09	0,85	0,88	0,82	0,85	0,03	-0,72
10	0,88	0,88	0,89	0,88	0,01	-0,12
11	0,99	0,99	0,99	0,99	0,00	1,80
12	0,89	0,89	0,89	0,89	0,00	0,00
13	Laboratório desistente					
14	0,88	0,88	0,88	0,88	0,00	-0,18
15	Resultados não informados (NI)					
16	0,99	0,99	0,99	0,99	0,00	1,80
17	0,89	0,88	0,89	0,89	0,01	-0,06

Na Tabela 18, são apresentados os valores de média e desvio-padrão de todo o conjunto de dados. Também é apresentado percentual de resultados satisfatórios para o parâmetro SV na amostra sintética B. A Figura 10 demonstra a representação gráfica dos valores de escore Z, em ordem crescente, para o parâmetro SV da amostra sintética B dos laboratórios participantes.

Tabela 18. Estatísticas obtidas para os resultados de SV da amostra sintética B.

Parâmetro calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta (x^{**})	0,89	$\text{g}_{\text{SV}}/\text{g}_{\text{amostra}}$
Desvio robusto (s^{**})	0,06	$\text{g}_{\text{SV}}/\text{g}_{\text{amostra}}$
Resultados satisfatórios ($ Z \leq 2$) ^a	85,71	%

^a com base no número de laboratórios que informaram resultados.

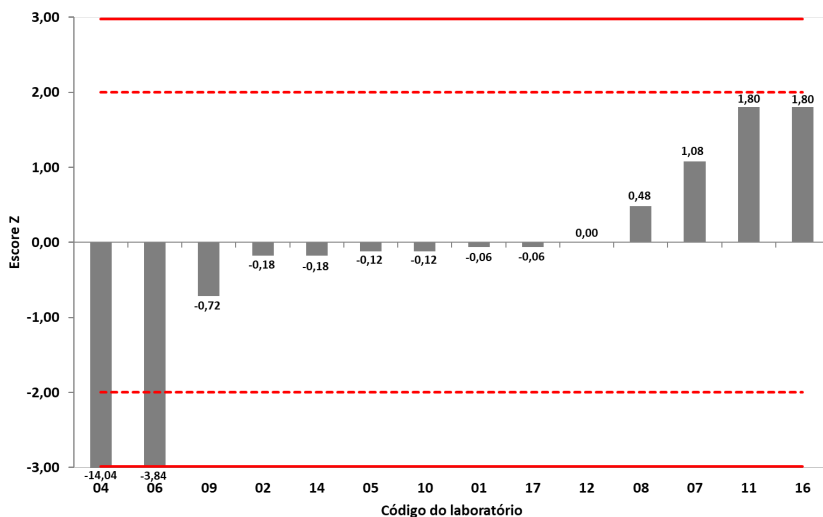


Figura 10. Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro SV de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra sintética B. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

Na Tabela 19, são apresentados os resultados da relação SV/ST entre as médias da amostra sintética B (gelatina) e escore Z de cada laboratório.

Tabela 19. Resultados de relação entre as médias SV/ST da sintética B (gelatina).

Código do laboratório	SV/ST (% m/m)	Escore Z da média
	Média	
01	98,9	0,00
02	98,9	-0,01
03	Resultados não informados (NI)	
04	11,7	-36,65
05	99,3	0,15
06	74,9	-10,09
07	99,0	0,03
08	92,6	-2,65
09	94,2	-1,98
10	99,3	0,15
11	111,2	5,19
12	98,9	0,00
13	Laboratório desistente	
14	98,9	-0,01
15	Resultados não informados (NI)	
16	100,0	0,47
17	99,3	0,15

Na Tabela 20, são apresentados os valores de média e desvio-padrão de todo o conjunto de dados e o percentual de resultados satisfatórios para a relação SV/ST da amostra sintética B. A Figura 11 demonstra a representação gráfica dos valores de escore Z, em ordem crescente, para relação SV/ST da amostra sintética B informada pelos laboratórios participantes.

Tabela 20. Estatísticas obtidas para os resultados de relação SV/ST da amostra sintética B.

Parâmetro calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta (x^{**})	98,9	% (m/m)
Desvio robusto (s^{**})	2,4	% (m/m)
Resultados satisfatórios ($ Z \leq 2$) ^a	71,43	%

^a com base no número de laboratórios que informaram resultados.

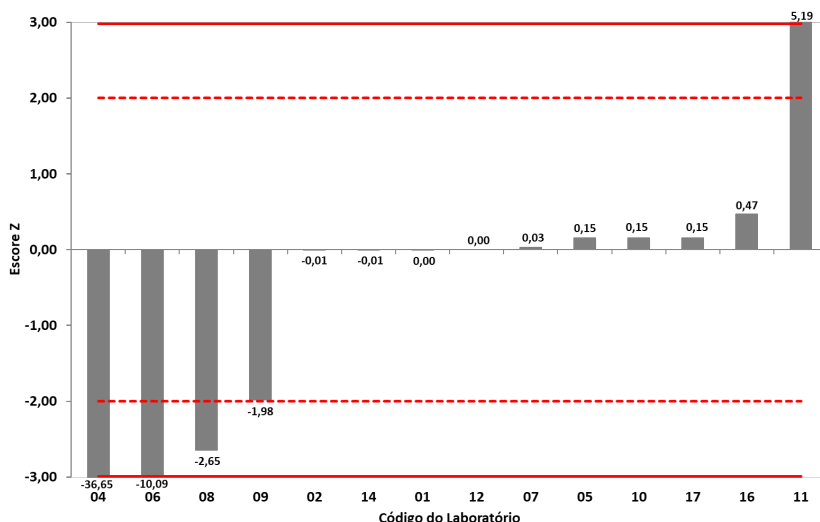


Figura 11. Representação gráfica dos valores de Z obtidos para a relação entre médias de SV/ST de cada um dos laboratórios participantes para a amostra sintética B. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

Na Tabela 21, são apresentados os resultados de PBB entre as médias da amostra sintética B (gelatina) e escore Z de cada laboratório. Também são apresentadas as concentrações de metano obtidas pelos laboratórios.

Na Tabela 22, são apresentados os valores de média e desvio-padrão do conjunto de dados robustos, o índice de participação dos laboratórios e o percentual de resultados satisfatórios para PBB da amostra sintética B. A Figura 12 demonstra a representação gráfica dos valores de escore Z, em ordem crescente, para PBB da amostra sintética B informada pelos laboratórios participantes. A Figura 13 apresenta valores de escore Z para a concentração de metano.

Tabela 21. Resultados de PBB da amostra natural A (café).

Código do laboratório	PBB (NmL _{biogás} /g _{SV})				Desvio padrão	Escore Z da média PBB	CH ₄ (% v/v)			Escore Z da média da CH ₄
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média			Rep 1	Rep 2	Rep 3	
01	712	699	700	704	7	-0,60	65	NI	NI	65
02	486	496	507	496	11	-1,90	75*	78*	73*	75
03	Resultados não informados (NI)									
04	25843	36142	32772	31586	5251	193,07	0	0	0	0
05A	695	680	675	683	10	-0,73	62*	61*	63*	62
06	522	481	566	523	43	-1,74	Resultados não informados (NI)			
07	Resultados não informados (NI)									
08	Resultados não informados (NI)									
09	Resultados não informados (NI)									
10	252	197	236	228	28	-3,59	61	63	64	63
11	Resultados não informados (NI)									
12	Resultados não informados (NI)									
13	Laboratório desistente									
14	22	410	7	146	228	-4,10	73,2	72,3	63,5	70
15	Resultados não informados (NI)									
16	Resultados não informados (NI)						31	30	31	31
17A	553	545	532	543	11	-1,61	50	50	50	50

*Resultado estimado com base nos valores de PBB e PBm; NI: Resultado não informado.

Tabela 22. Estatísticas obtidas para os resultados de PBB da amostra sintética B.

Parâmetro calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta para PBB (x^{**})	532	NmL _{biogás} /g _{SV}
Desvio robusto para PBB (s^{**})	159	NmL _{biogás} /g _{SV}
Mediana da concentração de CH ₄	63	% (v/v)
Desvio padrão para concentração de CH ₄	14	% (v/v)
Resultados satisfatórios para PBB ($ Z \leq 2$) ^a	62,50	%
Resultados satisfatórios para CH ₄ ($ Z \leq 2$) ^a	75,00	%

^a com base no número de laboratórios que informaram resultados.

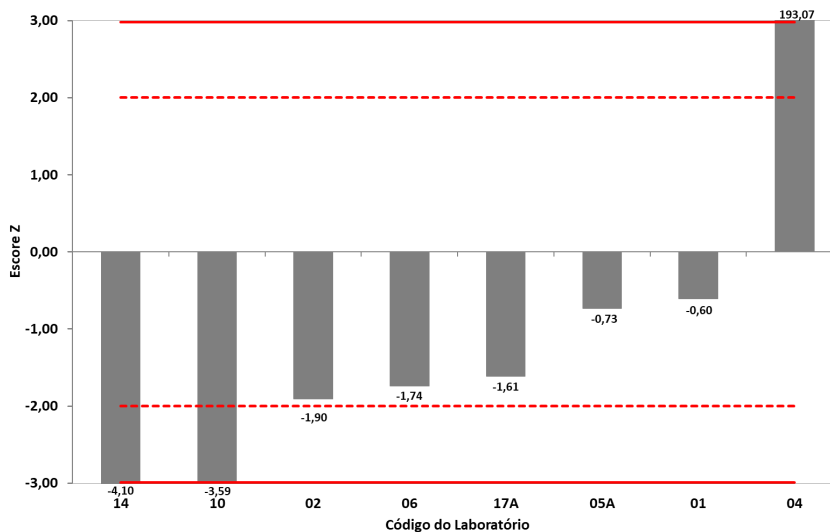


Figura 12. Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro PBB de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra sintética B. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

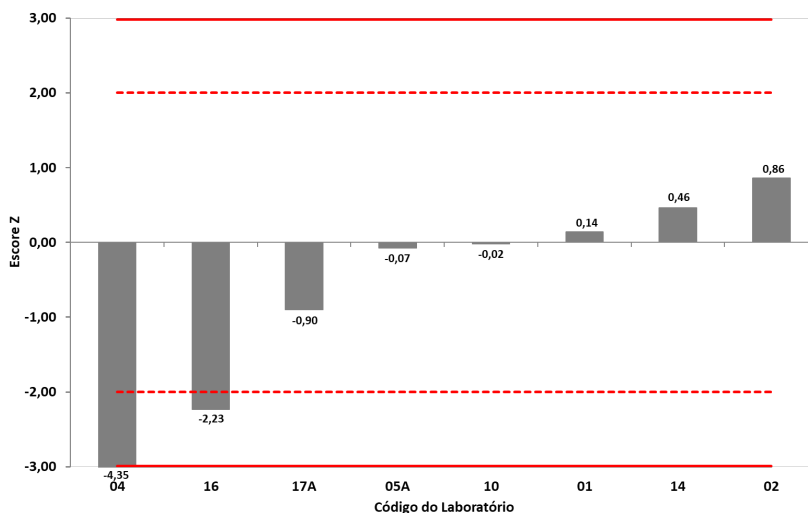


Figura 13. Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro CH_4 de cada um dos laboratórios participantes para a amostra sintética B. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

A Tabela 23 apresenta os resultados de PBM das médias e escore Z de cada laboratório obtidas para a amostra sintética B (gelatina).

Tabela 23. Resultados de PBM da amostra sintética B (gelatina).

Código do laboratório	PBM (NmL _{CH₄} /g _{SV})					Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média	Desvio padrão	
01	463	454	455	457	5	-0,16
02	366	385	372	374	10	-0,77
03	Resultados não informados (NI)					
04	0	0	0	0	0	-3,49
05A	431	413	426	423	9	-0,41
05B	374	366	361	367	7	-0,82
06	Resultados não informados (NI)					
07	74	63	54	64	10	-3,03
08	35	155	159	116	70	-2,65
09	Resultados não informados (NI)					
10	158	123	148	143	18	-2,45
11	341	336	326	334	8	-1,06
12	Resultados não informados (NI)					
13	Resultados não informados (NI)					
14	15,33	285,63	4,88	102	159	-2,75
15	Resultados não informados (NI)					
16	197	207	210	205	7	-2,00
17A	277	273	266	272	5	-1,52
17B	351	360	367	359	8	-0,88

Na Tabela 24, são apresentados os valores de média e desvio-padrão robustos do conjunto de dados informados pelos laboratórios, o índice de participação dos laboratórios e o percentual de resultados satisfatórios para PBM da amostra sintética B. A Figura 14 demonstra a representação gráfica dos valores de escore Z, em ordem crescente, para PBM da amostra sintética B informada pelos laboratórios participantes.

Tabela 24. Estatísticas obtidas para os resultados de PBM da amostra sintética B.

Parâmetro calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta (x^{**})	306	$\text{NmL}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{SV}}$
Desvio robusto (s^{**})	137	$\text{NmL}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{SV}}$
Resultados satisfatórios ($ Z \leq 2$) ^a	53,85	%

^a com base no número de laboratórios que informaram resultados.

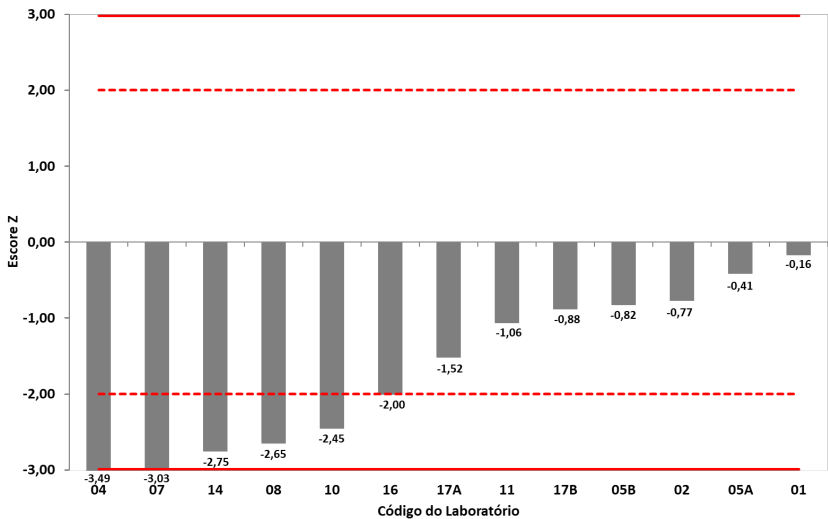


Figura 14. Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro PBM de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra sintética B. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

Resultados amostra natural A

Na Tabela 25, são apresentados os valores informados pelos laboratórios após ensaios de ST da amostra natural A (cama de aviário). No mesmo quadro, são apresentados os valores de média individual, desvio-padrão individual e escore Z.

Tabela 25. Resultados de ST da amostra natural A (cama de aviário).

Código do laboratório	ST ($\text{g}_{\text{ST}}/\text{g}_{\text{amostra}}$)					Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média	Desvio padrão	
01	0,92	0,91	0,91	0,91	0,01	0,13
02	0,91	0,91	0,91	0,91	0,00	0,00
03	Resultados não fornecidos (NF)					
04	0,92	0,91	0,91	0,91	0,01	0,13
05	0,91	0,91	0,91	0,91	0,00	0,00
06	Resultados não fornecidos (NF)					
07	0,96	0,95	0,96	0,96	0,01	1,87
08	0,99	0,99	0,99	0,99	0,00	3,20
09	0,92	0,91	0,92	0,92	0,00	0,22
10	0,90	0,91	0,91	0,91	0,01	-0,13
11	0,90	0,90	0,90	0,90	0,00	-0,40
12	0,89	0,91	0,91	0,90	0,01	-0,27
13	Laboratório desistente					
14	0,9	0,91	0,9	0,90	0,01	-0,27
15	Resultados não fornecidos (NF)					
16	0,92	0,92	0,92	0,92	0,00	0,40
17	0,91	0,91	0,91	0,91	0,00	0,00

Na Tabela 26, são apresentados os valores de média e desvio-padrão considerando todo o conjunto de dados. Também é apresentado o índice de participação dos laboratórios e o percentual de resultados satisfatórios para o parâmetro ST na amostra natural A. A Figura 15 demonstra a representação gráfica dos valores de escore Z, em ordem crescente, para o parâmetro ST da amostra natural A dos laboratórios participantes.

Tabela 26. Estatísticas obtidas para os resultados de ST da amostra natural B (farinha de milho).

Parâmetro calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta (x^{**})	0,91	$g_{ST}/g_{amostra}$
Desvio robusto (s^{**})	0,02	$g_{ST}/g_{amostra}$
Resultados satisfatórios ($ Z \leq 2$) ^a	92,31	%

^a com base no número de laboratórios que informaram resultados.

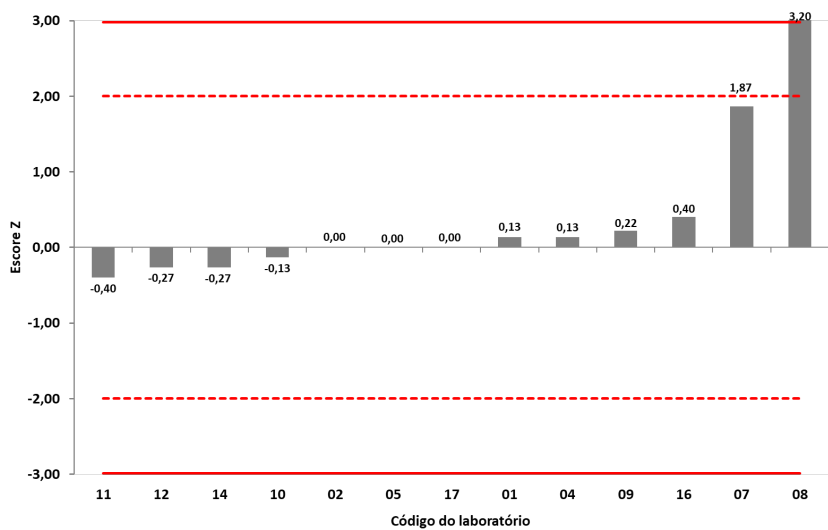


Figura 15. Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro ST de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra natural A. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

Na Tabela 27, são apresentados os valores informados pelos laboratórios após ensaios de SV da amostra natural A (cama de aviário). Também, são apresentados os valores de média individual, desvio-padrão individual e escore Z obtidos para cada laboratório.

Tabela 27. Resultados de SV da amostra natural A (cama de aviário).

Código do laboratório	SV ($\text{g}_{\text{SV}}/\text{g}_{\text{amostra}}$)					Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média	Desvio padrão	
01	0,74	0,74	0,74	0,74	0,00	0,25
02	0,73	0,73	0,73	0,73	0,00	0,00
03	Resultados não fornecidos (NF)					
04	0,07	0,08	0,07	0,07	0,01	-16,19
05	0,73	0,73	0,73	0,73	0,00	0,00
06	Resultados não fornecidos (NF)					
07	0,77	0,76	0,77	0,77	0,01	0,90
08	0,71	0,71	0,72	0,71	0,01	-0,41
09	0,68	0,69	0,68	0,69	0,00	-1,08
10	0,73	0,72	0,73	0,73	0,01	-0,08
11	0,83	0,83	0,84	0,83	0,01	2,55
12	0,71	0,71	0,72	0,71	0,01	-0,41
13	Laboratório desistente					
14	0,66	0,66	0,66	0,66	0,00	-1,73
15	Resultados não fornecidos (NF)					
16	0,73	0,74	0,74	0,74	0,01	0,16
17	0,73	0,72	0,73	0,73	0,01	-0,08

Na Tabela 28, são apresentados os valores de média e desvio-padrão, considerando todo o conjunto de dados válidos. Também, o percentual de resultados satisfatórios para o parâmetro SV na amostra natural A (café). A Figura 16 demonstra a representação gráfica dos valores de escore Z, em ordem crescente, para o parâmetro SV da amostra sintética dos laboratórios participantes.

Tabela 28. Estatísticas obtidas para os resultados de SV da amostra natural A.

Parâmetro calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta (x^{**})	0,73	$g_{SV}/g_{amostra}$
Desvio robusto (s^{**})	0,04	$g_{SV}/g_{amostra}$
Resultados satisfatórios ($ Z \leq 2$) ^b	84,61	%

^a com base no número de laboratórios que informaram resultados.

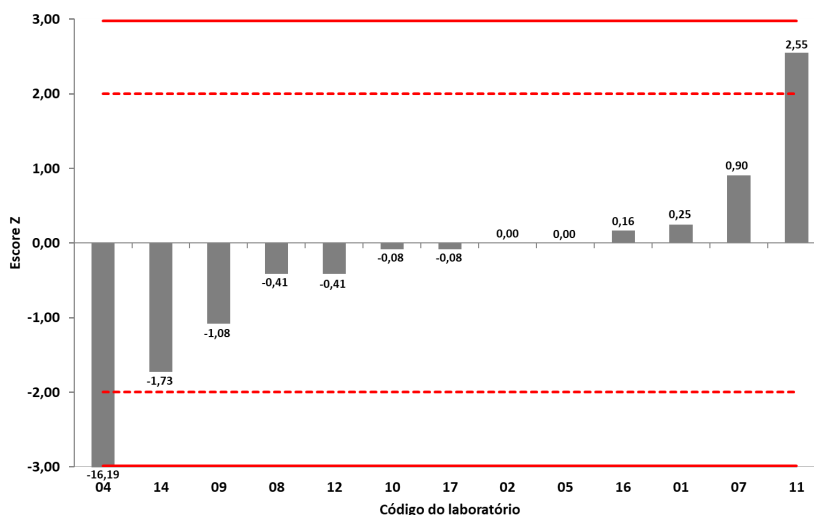


Figura 16. Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro SV de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra natural A. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

Na Tabela 29, são apresentados os resultados da relação SV/ST entre as médias da amostra natural A (cama de aviário) e escore Z de cada laboratório. Na Tabela 30, são apresentados os valores de média e desvio-padrão robustos do conjunto de dados e o percentual de resultados satisfatórios para a relação SV/ST. A Figura 17 demonstra a representação gráfica dos valores de escore Z, em ordem crescente, para relação SV/ST da amostra natural A informada pelos laboratórios participantes.

Tabela 29. Resultados de relação entre as médias SV/ST da amostra natural A (cama de aviário).

Código do laboratório	SV/ST (% m/m)	Escore Z da média
	Média	
01	81,0	0,18
02	80,2	0,02
03	Resultados não informados (NI)	
04	8,0	-13,94
05	80,2	0,02
06	Resultados não informados (NI)	
07	80,1	0,01
08	72,1	-1,56
09	74,9	-1,00
10	80,1	0,01
11	92,6	2,42
12	79,0	-0,22
13	Laboratório desistente	
14	73,1	-1,36
15	Resultados não informados (NI)	
16	80,1	-0,01
17	79,9	-0,05

Tabela 30. Estatísticas obtidas para os resultados de relação SV/ST da amostra natural B.

Parâmetro calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta (x^{**})	80,1	% (m/m)
Desvio robusto (s^{**})	5,2	% (m/m)
Resultados satisfatórios ($ Z \leq 2$) ^a	84,61	%

^a com base no número de laboratórios que informaram resultados.

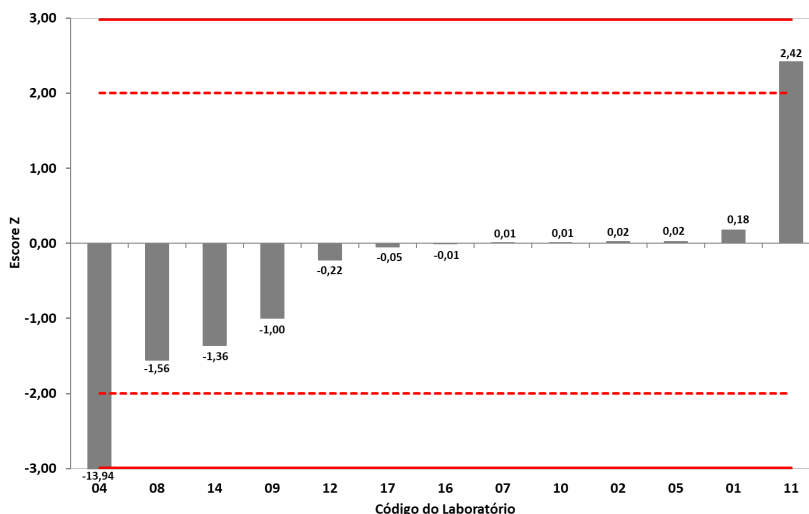


Figura 17. Representação gráfica dos valores de Z obtidos para a relação entre médias de SV/ST de cada um dos laboratórios participantes para a amostra natural A. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

Na Tabela 31, são apresentados os resultados de PBB entre as médias da amostra natural A (cama de aviário) e o escore Z obtido por cada laboratório. Também, são apresentadas as concentrações de metano obtidas pelos laboratórios. Na Tabela 32, são apresentados os valores de média e desvio-padrão robustos do conjunto de dados e o percentual de resultados satisfatórios para PBB da amostra sintética. A Figura 18 demonstra a representação gráfica dos valores de escore Z, em ordem crescente, para PBB da amostra natural A. A Figura 19 apresenta a representação gráfica dos valores de escore Z obtidos para a concentração de metano.

Tabela 31. Resultados de PBB da amostra natural B (farinha de milho).

Código do laboratório	PBB (NmL _{biogás} /g _{sv})				Desvio padrão	Escore Z da média PBB	CH ₄ (% v/v)				Escore Z da média CH ₄
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média			Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média	
01	415	380	385	393	19	1,85	65	NI	NI	65	2,21
02	208	219	220	216	7	-0,65	53	54	52	53	0,13
03	Resultados não informados (NI)										
04	21910	30899	26404	26404	4495	367,86	1	38,9	0	13	-6,77
05A	234	272	262	256	20	-0,08	49	51	61	54	0,24
06	Resultados não informados (NI)										
07	Resultados não informados (NI)										
08	Resultados não informados (NI)										
09	Resultados não informados (NI)										
10	912	927	988	942	40	9,57	Resultados não informados (NI)				
11	Resultados não informados (NI)										
12	Resultados não informados (NI)										
13	Laboratório desistente										
14	34	30	31	32	2	-3,24	56,7	51,1	55,7	55	0,39
15	Resultados não informados (NI)										
16	Resultados não informados (NI)						50,29	52,68	59,68	54	0,34
17A	262	248	280	263	16	0,02	49	49	49	49	-0,57

NI: Resultado não informado

Tabela 32. Estatísticas obtidas para os resultados de PBB da amostra natural A.

Parâmetro calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta para PBB (x^{**})	262	NmL _{biogás} /g _{SV}
Desvio robusto para PBB (s^{**})	71	NmL _{biogás} /g _{SV}
Mediana da concentração de CH ₄	52	% (v/v)
Desvio padrão para concentração de CH ₄	6	% (v/v)
Resultados satisfatórios PBB ($ Z \leq 2$) ^a	42,86	%
Resultados satisfatórios CH ₄ ($ Z \leq 2$) ^a	71,43	%

^a com base no número de laboratórios que informaram resultados.

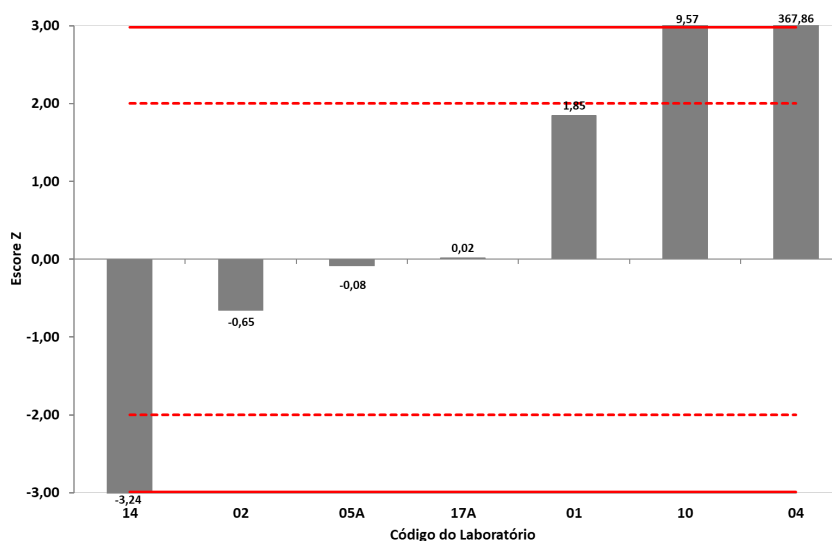


Figura 18. Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro PBB de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra natural A. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

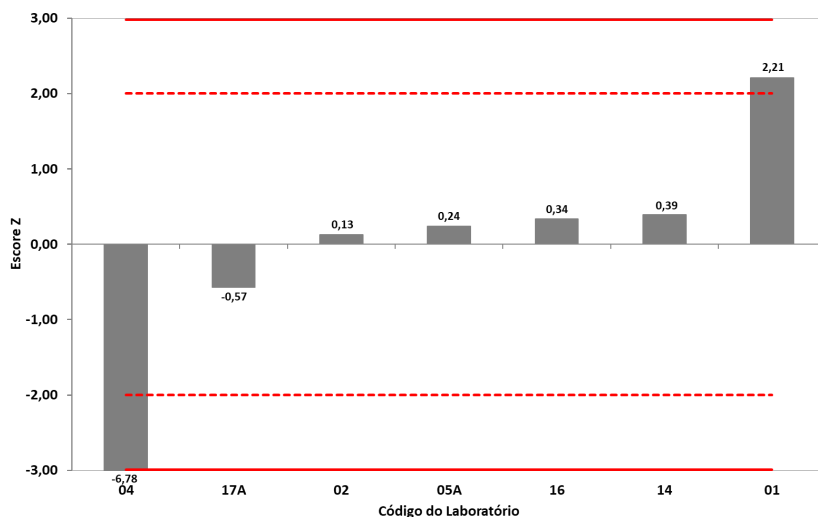


Figura 19. Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro CH_4 de cada um dos laboratórios participantes para a amostra natural A. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

A Tabela 33 apresenta os resultados de PBM das médias e escore Z de cada laboratório obtidos para a amostra natural A (cama de aviário). Na Tabela 34, são apresentados os valores de média e desvio-padrão robustos do conjunto de dados informados pelos laboratórios e o percentual de resultados satisfatórios para PBM da amostra natural A. A Figura 20 demonstra a representação gráfica dos valores de escore Z, em ordem crescente, para PBM.

Tabela 33. Resultados de PBM da amostra natural A (cama de aviário).

Código do laboratório	PBM (NmL _{CH₄} /g _{SV})					Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média	Desvio padrão	
01	270	247	250	256	12	2,12
02	110	118	115	114	4	-0,52
03	Resultados não informados (NI)					
04	2914	4110	3512	3512	598	62,76
05A	114	138	161	138	24	-0,08
05B	127	134	133	131	4	-0,20
06	Resultados não informados (NI)					
07	157	143	160	18	0,33	0,90
08	155	132	148	14	0,11	-0,41
09	Resultados não informados (NI)					
10	Resultados não informados (NI)					
11	277	241	225	248	27	1,97
12	Resultados não informados (NI)					
13	Resultados não informados (NI)					
14	19	16	17	17	1	-2,32
15	Resultados não fornecidos (NF)					
16	197	200	267	221	40	1,48
17A	128	122	137	129	8	-0,24
17B	134	118	141	131	12	-0,20

Tabela 34. Estatísticas obtidas para os resultados de PBM da amostra natural A.

Parâmetro calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta (x ^{**})	142	NmL _{CH₄} /g _{SV}
Desvio robusto (s ^{**})	54	NmL _{CH₄} /g _{SV}
Resultados satisfatórios ($ Z \leq 2$) ^a	75,00	%

^a com base no número de laboratórios que informaram resultados.

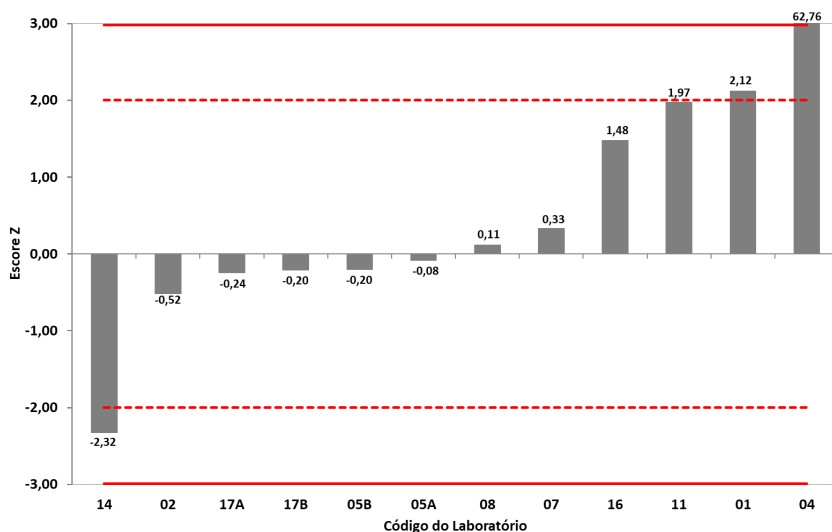


Figura 20. Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro PBM de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra natural A. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

Resultados amostra natural B

A Tabela 35 apresenta os valores informados pelos laboratórios após ensaios de ST da amostra natural B (ração). No mesmo quadro, são apresentados os valores de média individual, desvio-padrão individual e escore Z.

Tabela 35. Resultados de ST da amostra natural B (ração).

Código do laboratório	ST ($g_{ST}/g_{amostra}$)					Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média	Desvio padrão	
01	0,91	0,92	0,91	0,91	0,01	-0,28
02	0,91	0,91	0,91	0,91	0,00	-0,42
03	Resultados não fornecidos (NF)					
04	0,93	0,91	0,92	0,92	0,01	0,02
05	0,92	0,92	0,92	0,92	0,00	0,02
06	Resultados não fornecidos (NF)					
07	0,93	0,93	0,93	0,93	0,00	0,46
08	0,96	0,96	0,95	0,96	0,01	1,63
09	0,99	0,99	0,99	0,99	0,00	3,09
10	0,92	0,92	0,92	0,92	0,00	0,01
11	0,91	0,91	0,91	0,91	0,00	-0,42
12	0,90	0,90	0,90	0,90	0,00	-0,86
13	Laboratório desistente					
14	0,91	0,91	0,91	0,91	0,00	-0,42
15	Resultados não fornecidos (NF)					
16	0,91	0,91	0,91	0,91	0,00	-0,42
17	0,91	0,91	0,92	0,91	0,01	-0,28

Na Tabela 36, são apresentados os valores de média e desvio-padrão considerando todo o conjunto de dados. Também é apresentado o percentual de resultados satisfatórios para o parâmetro ST na amostra natural B. A Figura 21 demonstra a representação gráfica dos valores de escore Z, em ordem crescente, para o parâmetro ST da amostra natural B obtidos pelos laboratórios participantes.

Tabela 36. Estatísticas obtidas para os resultados de ST da amostra natural B.

Parâmetro calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta (x^{**})	0,92	$g_{ST}/g_{amostra}$
Desvio robusto (s^{**})	0,02	$g_{ST}/g_{amostra}$
Resultados satisfatórios ($ Z \leq 2$) ^a	92,86	%

^a com base no número de laboratórios que informaram resultados.

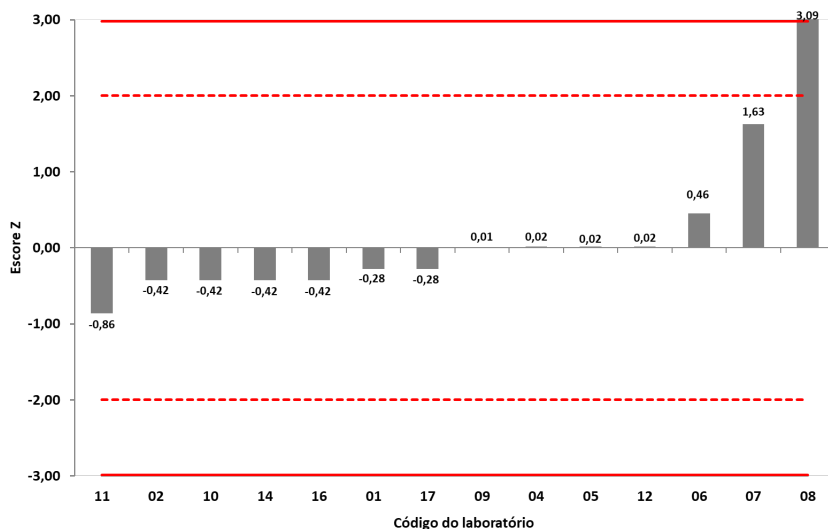


Figura 21. Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro ST de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra natural B. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

Na Tabela 37, são apresentados os valores informados pelos laboratórios após ensaios de SV da amostra natural B (ração). Também, são apresentados os valores de média individual, desvio-padrão individual e escore Z obtidos para cada laboratório.

Tabela 37. Resultados de SV da amostra natural B (ração).

Código do laboratório	SV ($g_{SV}/g_{amostra}$)					Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média	Desvio padrão	
01	0,87	0,88	0,87	0,87	0,01	0,05
02	0,87	0,87	0,87	0,87	0,00	0,00
03	Resultados não fornecidos (NF)					
04	0,07	0,05	0,08	0,07	0,02	-12,75
05	0,87	0,87	0,87	0,87	0,00	0,00
06	Resultados não fornecidos (NF)					
07	0,67	0,68	0,52	0,62	0,09	-3,91
08	0,90	0,89	0,89	0,89	0,01	0,37
09	0,88	0,88	0,87	0,88	0,01	0,11
10	0,79	0,80	0,79	0,79	0,01	-1,26
11	0,87	0,88	0,87	0,87	0,01	0,05
12	0,96	0,95	0,95	0,95	0,01	1,32
13	Laboratório desistente					
14	0,76	0,76	0,75	0,76	0,01	-1,80
15	Resultados não fornecidos (NF)					
16	0,87	0,87	0,87	0,87	0,00	0,00
17	0,86	0,87	0,87	0,87	0,01	-0,05

A Tabela 38 apresenta os valores de média e desvio-padrão do conjunto de dados. Também, apresenta o índice de participação dos laboratórios e o percentual de resultados satisfatórios para o parâmetro SV na amostra natural B. A Figura 22 demonstra a representação gráfica dos valores de escore Z, em ordem crescente, para o parâmetro SV da amostra natural B obtidos pelos laboratórios.

Tabela 38. Estatísticas obtidas para os resultados de SV da amostra natural B.

Parâmetro calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta (x^{**})	0,87	$g_{SV}/g_{amostra}$
Desvio robusto (s^{**})	0,05	$g_{SV}/g_{amostra}$
Resultados satisfatórios ($ Z \leq 2$) ^a	85,71	%

^a com base no número de laboratórios que informaram resultados.

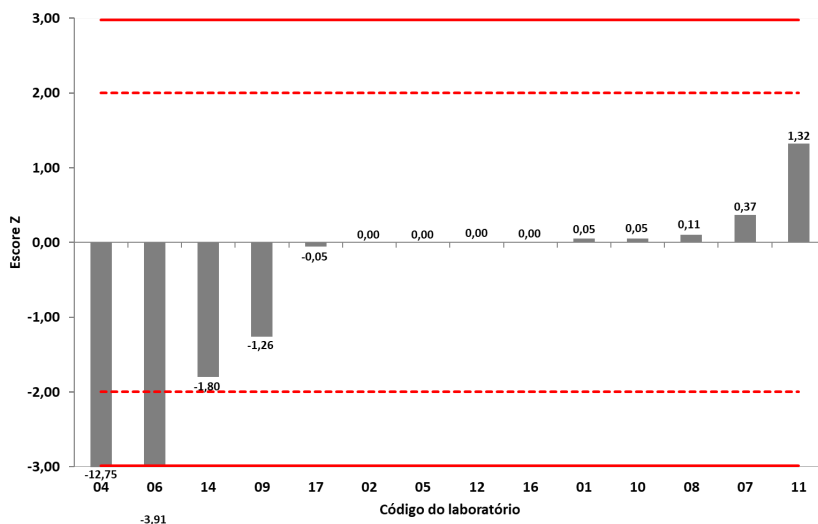


Figura 22. Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro SV de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra natural B. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

Na Tabela 39, são apresentados os resultados da relação SV/ST entre as médias da amostra natural B (ração) e escore Z de cada laboratório.

Tabela 39. Resultados de relação entre as médias SV/ST da amostra natural B (ração).

Código do laboratório	SV/ST (% m/m)	Escore Z da média
	Média	
01	95,6	0,23
02	95,6	0,23
03	Resultados não informados (NI)	
04	7,2	-19,44
05	94,6	0,00
06	Resultados não informados (NI)	
07	67,0	-6,13
08	93,4	-0,26
09	88,6	-1,34
10	86,0	-1,92
11	96,0	0,31
12	105,9	2,53
13	Laboratório desistente	
14	83,2	-2,54
15	Resultados não informados (NI)	
16	95,6	0,23
17	94,9	0,07

Na Tabela 40, são apresentados os valores de média e desvio-padrão robustos do conjunto de dados e o percentual de resultados satisfatórios para a relação SV/ST da amostra natural B. A Figura 15 demonstra a representação gráfica dos valores de escore Z, em ordem crescente, para relação SV/ST da amostra natural B informada pelos laboratórios participantes.

Tabela 40. Estatísticas obtidas para os resultados de relação SV/ST da amostra natural B.

Parâmetro calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta (x^{**})	94,6	% (m/m)
Desvio robusto (s^{**})	4,5	% (m/m)
Resultados satisfatórios ($ Z \leq 2$) ^a	71,43	%

^a com base no número de laboratórios que informaram resultados.

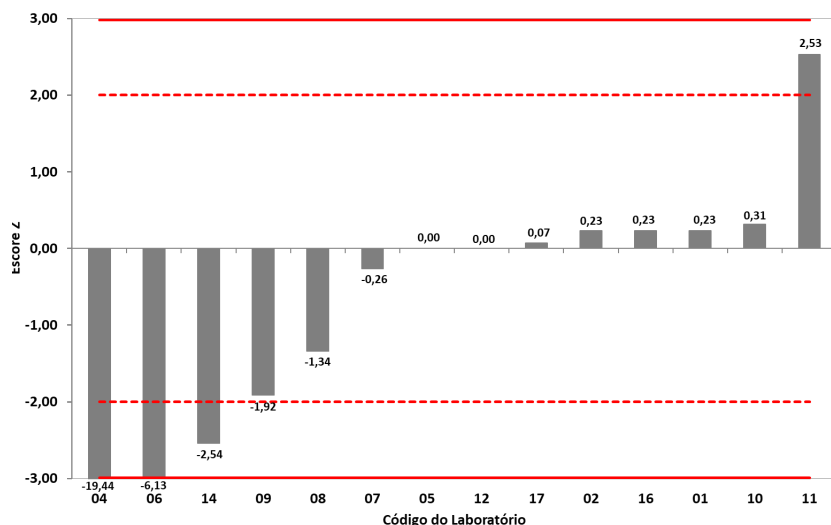


Figura 23. Representação gráfica dos valores de Z obtidos para a relação entre médias de SV/ST de cada um dos laboratórios participantes para a amostra natural B. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

Na Tabela 41, são apresentados os resultados de PBB obtidos pelos laboratórios, contendo as médias da amostra natural B (ração) e escore Z obtido por cada laboratório. Também, são apresentadas as concentrações de metano obtidas pelos laboratórios. Na Tabela 42, são apresentados os valores de média e desvio-padrão robustos do conjunto de dados e o percentual de resultados satisfatórios para PBB da amostra natural B. A Figura 24 demonstra a representação gráfica dos valores de escore Z, em ordem crescente, para PBB da amostra natural B informada pelos laboratórios participantes. Já a Figura 25 apresenta o mesmo tipo de representação gráfica dos valores de escore Z para o parâmetro de concentração de metano.

Tabela 41. Resultados de PBB da amostra natural B (ração).

Código do laboratório	PBB (NmL _{biogás} /g _{sv})				Desvio padrão	Escore Z da média PBB	CH ₄ (% v/v)				Escore Z da média CH ₄
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média			Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média	
01	607	590	547	581	31	-0,66	52	NI	NI	52	-0,11
02	569	566	576	570	5	-0,73	69*	70*	69*	70	1,67
03	Resultados não informados (NI)										
04	936	8989	11423	7116	5489	38,80	2,54	6	10,65	6	-4,72
05A	778	698	787	754	49	0,38	53*	53*	53*	53	-0,01
06	484	420	580	495	81	-1,19	Resultados não informados (NI)				
07	Resultados não informados (NI)										
08	Resultados não informados (NI)										
09	Resultados não informados (NI)										
10	948	918	1031	966	59	1,66	Resultados não informados (NI)				
11	Resultados não informados (NI)										
12	Resultados não informados (NI)										
13	Laboratório desistente										
14	34	30	31	32	2	-3,98	62,3	60,1	67	63	1,02
15	Resultados não informados (NI)										
16	Resultados não informados (NI)						57	32	43	44	-0,92
17A	697	691	716	701	13	0,06	52	52	52	52	-0,11

Tabela 42. Estatísticas obtidas para os resultados de PEB da amostra natural B.

Parâmetro calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta para PBB (x^{**})	691	NmL _{biogás} /g _{SV}
Desvio robusto para PBB (s^{**})	166	NmL _{biogás} /g _{SV}
Mediana da concentração de CH ₄	53	% (v/v)
Desvio padrão para concentração de CH ₄	10	% (v/v)
Resultados satisfatórios PBB ($ Z \leq 2$) ^a	75,00	%
Resultados satisfatórios CH ₄ ($ Z \leq 2$) ^a	85,71	%

^a com base no número de laboratórios que informaram resultados.

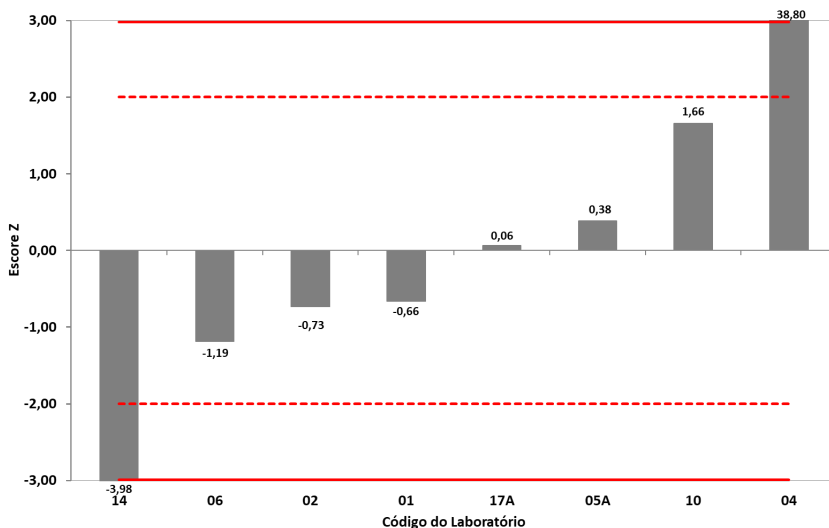


Figura 24. Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro PBB de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra natural B. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

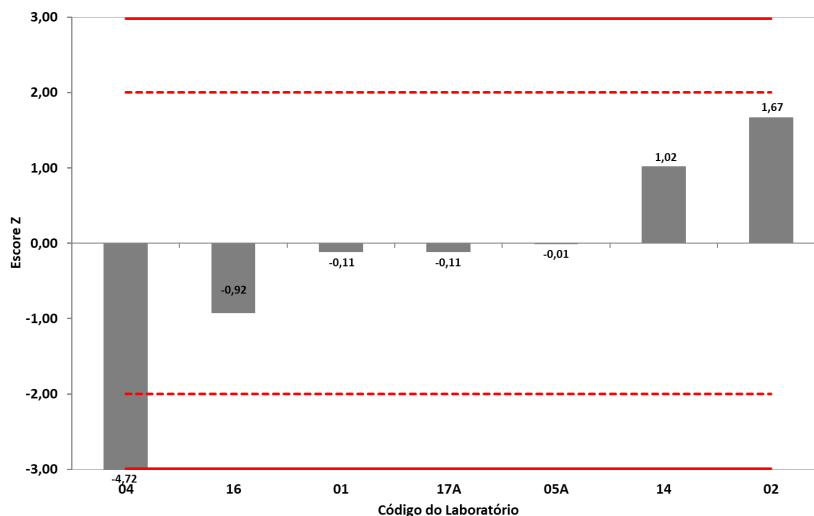


Figura 25. Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro CH₄ de cada um dos laboratórios participantes para a amostra natural B. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

A Tabela 43 apresenta os resultados de PBM das médias e escore Z de cada laboratório obtidas para a amostra natural B (ração). Na Tabela 44, são apresentados os valores de média e desvio-padrão robustos do conjunto de dados informados pelos laboratórios, o índice de participação dos laboratórios e o percentual de resultados satisfatórios para PBM da amostra natural B. A Figura 26 demonstra a representação gráfica dos valores de escore Z, em ordem crescente, para PBM da amostra natural B.

Tabela 43. Resultados de PBM da amostra natural B (ração).

Código do laboratório	PBM (NmL _{CH₄} /g _{SV})					Escore Z da média
	Rep 1	Rep 2	Rep 3	Média	Desvio padrão	
01	316	307	284	302	16	-1,59
02	394	397	399	397	3	0,64
03	Resultados não informados (NI)					
04	60	575	731	455	351	2,03
05A	411	372	416	400	24	0,71
05B	364	361	359	361	3	-0,19
06	Resultados não informados (NI)					
07	281	310	325	305	22	-1,52
08	170	173	155	166	10	-4,82
09	Resultados não informados (NI)					
10	Resultados não informados (NI)					
11	372	414	416	401	25	0,74
12	Resultados não informados (NI)					
13	Resultados não informados (NI)					
14	316	307	284	302	16	-1,59
15	Resultados não informados (NI)					
16	367	377	388	377	11	0,19
17A	362	359	372	365	7	-0,11
17B	386	392	400	393	7	0,55

Tabela 44. Estatísticas obtidas para os resultados de PBM da amostra natural B.

Parâmetro calculado	Valor	Unidade de medida
Média robusta (x ^{**})	370	NmL _{CH₄} /g _{SV}
Desvio robusto (s ^{**})	42	NmL _{CH₄} /g _{SV}
Resultados satisfatórios ($ Z \leq 2$) ^a	83,33	%

^a com base no número de laboratórios que informaram resultados.

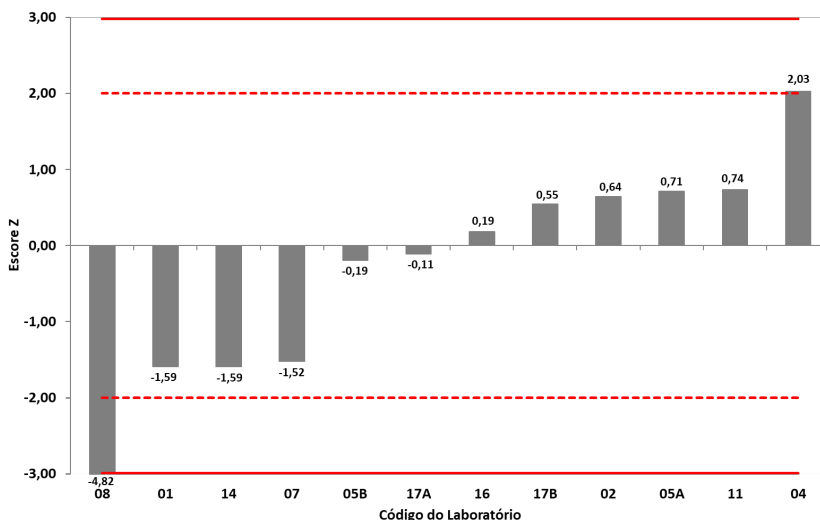


Figura 26. Representação gráfica dos valores de Z obtidos para o parâmetro PBM de cada um dos laboratórios participantes para a média das três repetições da amostra natural B. As linhas vermelhas representam o valor para os limites de desempenho (sendo: $|Z| \leq 2$ = satisfatório; $2 < |Z| \leq 3$ = suspeito; $|Z| > 3$ = insatisfatório).

Comentários e considerações finais

Parâmetros ST, SV e relação SV/ST

É importante que os resultados de desempenho para a série de sólidos sejam avaliados tanto de forma individual para cada parâmetro quanto de maneira conjunta com os demais. Incertezas no teor de SV estão diretamente relacionadas com as incertezas dos ensaios de PBB e PBM, pois estes potenciais são ponderados pela massa de SV utilizada no ensaio de digestão anaeróbia. Já as incertezas relacionadas ao teor de ST estão relacionadas com incertezas na estimativa dos potenciais quando são convertidos para a base natural (base úmida) da amostra.

Mesmo que todas as amostras tenham apresentado homogeneidade e estabilidade efetiva para ST, SV e relação SV/ST, variações no processo de estocagem e manipulação das amostras em cada laboratório podem promover

variações na umidade das amostras. Por este motivo, o desempenho na relação SV/ST permite balizar essa variação. Ou seja, caso o laboratório tenha apresentado baixo desempenho na análise de ST e/ou SV, mas a relação SV/ST tenha obtido desempenho satisfatório, é possível que tenham ocorrido variações de umidade na amostra. Nestes casos, é recomendado que os laboratórios efetuem a verificação de seus procedimentos de manipulação e armazenamento das amostras.

Quando o laboratório apresentou baixo desempenho para a relação SV/ST, é aconselhado que também sejam reavaliados os procedimentos analíticos de cada ensaio. Também é importante que os laboratórios que forneceram resultados superiores a 100% para a relação SV/ST verifiquem as possíveis fontes de erro. Valores superiores a 100% expressam que a amostra apresentou mais SV do que todo o conteúdo de sólidos contido nela. Ou seja, estes laboratórios devem efetuar uma análise crítica para identificar o motivo do resultado de SV ter sido superior ao resultado de ST, o que não condiz com a realidade ou pode ser um indicativo da ocorrência de erros sistemáticos na análise de sólidos.

Parâmetros PBB e PBM

Os ensaios de digestão anaeróbia para geração dos resultados de PBB e PBM são o foco principal do estudo interlaboratorial. A equipe técnica do Interlaboratorial recomenda atenção aos laboratórios que não obtiveram valores superiores a 80% de recuperação na análise da celulose microcristalina. Os laboratórios que obtiveram resultados médios inferiores a $600 \text{ NmL}_{\text{biogás}}/\text{g}_{\text{SV}}$ devem reavaliar as condições do inóculo anaeróbio utilizado, pois a digestão de amostras de substratos com matriz celulósica pode estar comprometida.

Também é importante que todos os laboratórios monitorem o desempenho dos inóculos frente a substratos de matriz proteica. Todos os laboratórios apresentaram níveis de recuperação abaixo do teórico esperado para gelatina. Neste caso, é importante avaliar possíveis efeitos do nitrogênio amoniacal na inibição da atividade do inóculo anaeróbio e rever a proporção inóculo/substrato utilizada no ensaio de digestão.

Considerações finais

Nesta edição do estudo interlaboratorial, apesar do menor número de inscritos com relação à edição anterior (de 23 laboratórios em 2015 para 17 em 2016/2017), houve aumento na efetividade da participação. O número de laboratórios que conseguiram enviar resultados de PBB e PBM aumentou de 55% (em 2015) para 88% (em 2016/2017). Isso demonstra maior engajamento e comprometimento dos participantes no estudo, possível consequência da continuidade das edições anteriores e sistematização do processo de autocrítica e melhoria contínua dos participantes. Por este motivo, a comissão organizadora do Estudo Interlaboratorial em Digestão Anaeróbia recomenda aos laboratórios participantes que mantenham a continuidade nas próximas edições.

Por fim, em função da homogeneidade e estabilidade observadas nas amostras ao longo do estudo, é possível que os laboratórios utilizem os substratos como referência para controle interno de seus ensaios. Neste caso, apenas ressaltamos a necessidade de manutenção das subamostras em condições adequadas de estocagem.

Referências

- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E2170-01** Standard test method for determining anaerobic biodegradation potential of organic chemicals under methanogenic conditions. West Conshohocken, 2008. 5 p.
- BUSWELL, A. M.; NEAVE, S. L. **Laboratory studies of sludge digestion**. Springfield, Illinois, USA: Jeffersons Printing & Stationery Co, 1930. 84 p. (State Water Survey. Bulletin, 30).
- HOLLIGER, C.; ALVES, M.; ANDRADE, D. et al. Towards a standardization of biomethane potential tests. **Water Science & Technology**, v. 74, n. 11, p. 2515, 2016.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 11734**: water quality: evaluation of the "ultimate" anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge - method by measurement of the biogas production. Geneve, 1995. 13 p.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 13528**: statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. Geneve, 2015. 90 p.

VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE. **VDI 4630**: fermentation of organic materials: characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests. Berlin: Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure, 2016. 92 p.

WANG B.; NGES I. A.; NISTOR M.; LIU J. Determination of methane yield of cellulose using different experimental setups. **Water Science & Technology**, v. 70, n. 4, p. 599-604, 2014.



Apoio



MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO

